



HAL
open science

Détermination de la conductivité thermique effective de milieux poreux granulaires par la méthode du fil chaud en régime transitoire : modélisation et expériences. Application à la sureté des stockages

Malika Baklouti

► To cite this version:

Malika Baklouti. Détermination de la conductivité thermique effective de milieux poreux granulaires par la méthode du fil chaud en régime transitoire : modélisation et expériences. Application à la sureté des stockages. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. ⟨NNT : 1997INPL010N⟩. ⟨tel-01750927⟩

HAL Id: tel-01750927

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750927v1>

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.



HAL Authorization



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>

97 INPL 0105

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (CNRS)

THESE

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

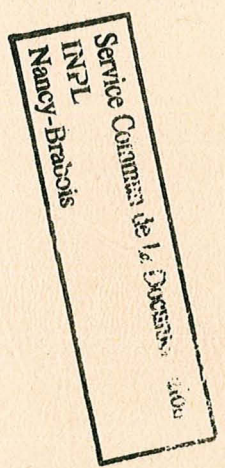
Docteur de l'INPL

spécialité : *Génie des Procédés*

par

Malika BAKLOUTI

Ingénieur ENSIC



Sujet :

**DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
EFFECTIVE DE MILIEUX POREUX GRANULAIRES PAR LA
METHODE DU FIL CHAUD EN REGIME TRANSITOIRE :
MODELISATION ET EXPERIENCES.
APPLICATION A LA SURETE DES STOCKAGES.**

Soutenue le 17 janvier 1997

Membres du Jury :

- | | |
|---------------------|---|
| Président: | J.P. CORRIOU (ENSIC/INPL) |
| Rapporteurs: | H. MARTIN (U. Karlsruhe TH)
M. LAURENT (INSA Lyon) |
| Examineurs: | J. L. GUSTIN (Rhône Poulenc Décines)
A. LAURENT (ENSIC/INPL)
L. FALK (LSGC/CNRS) |



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES DE NANCY

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (CNRS)

THESE

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

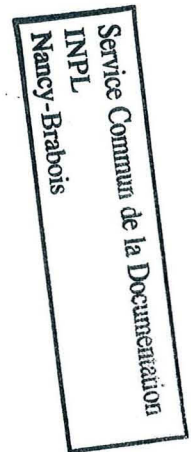
Docteur de l'INPL

spécialité : *Génie des Procédés*

par

Malika BAKLOUTI

Ingénieur ENSIC



Sujet :

**DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
EFFECTIVE DE MILIEUX POREUX GRANULAIRES PAR LA
METHODE DU FIL CHAUD EN REGIME TRANSITOIRE :
MODELISATION ET EXPERIENCES.
APPLICATION A LA SURETE DES STOCKAGES.**

Soutenue le 17 janvier 1997

Membres du Jury :

Président: J.P. CORRIOU (ENSIC/INPL)

Rapporteurs: H. MARTIN (U. Karlsruhe TH)
M. LAURENT (INSA Lyon)

Examineurs: J. L. GUSTIN (Rhône Poulenc Décines)
A. LAURENT (ENSIC/INPL)
L. FALK (LSGC/CNRS)

*A mes parents,
A Maia, née le 13 janvier 1997,
A tous ceux que j'aime*

Avant - Propos

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe des Transferts et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, laboratoire propre du CNRS (UPR 6811) hébergé dans les locaux de *l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques* de Nancy, sous la direction du Professeur André LAURENT à qui j'exprime en ces lignes toute ma gratitude pour ces trois années de collaboration fructueuse. Qu'il soit remercié notamment pour ses conseils si nombreux, pour la confiance qu'il m'a toujours accordée, pour sa gentillesse aussi.

Le montage expérimental conçu au cours de ce travail n'aurait pu être réalisé sans les aides si précieuses de M.M. Claude GRANDJEAN, Hervé LEGALL et Louis-Marie VINCENT. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Au cours de cette étude, des mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (URA 875 CNRS) de *l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique* de Nancy. Cela a été possible grâce à la disponibilité du Professeur Alain DEGIOVANNI, qui a également facilité mon travail par de nombreux conseils et suggestions fructueuses. Je tiens à le remercier ici pour tout cela, ainsi que toutes les personnes qui m'ont fait un accueil chaleureux au sein de ce laboratoire.

J'aimerais également exprimer ma reconnaissance à M. Jean Louis GUSTIN, Ingénieur Sécurité des procédés CRIT Rhône-Poulenc Industrialisation Décines, pour les différentes contributions qu'il a apportées à ce travail, et pour avoir accepté de participer à ce jury. Que les rapporteurs M. Michel LAURENT, Professeur à l'INSA de Lyon, et M. Holger MARTIN, Professeur à l'Université de Karlsruhe, ainsi que les autres membres du jury, M. J.P. CORRIOU, professeur à l'ENSIC, et M. Laurent FALK, Chargé de recherche au LSGC, soient aussi remerciés ici pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, mes ultimes remerciements s'adressent à tous les collègues avec qui j'ai eu tant de plaisir à travailler durant ces trois années, et dont le soutien m'a été si précieux.

Ma dernière ligne est destinée à mes amis que je ne pourrais jamais assez remercier ...

Résumé

L'auto-échauffement susceptible de se produire lors du stockage d'un matériau en grains ou sous forme pulvérulente est le résultat d'une compétition entre les vitesses d'évacuation et de génération de chaleur (due à une oxydation ou à une décomposition du produit stocké par exemple) en faveur de cette dernière. Ces vitesses impliquent l'ensemble des paramètres liés au produit stocké, au silo, et au milieu environnant. La connaissance de tous ceux-ci permet de définir les conditions critiques relatives au stockage étudié, par la réalisation d'une étude de type Frank-Kamenetskii basée sur la résolution analytique d'un bilan thermique simplifié en régime stationnaire, ou par une résolution numérique du bilan «complet» en régime transitoire. Dans les deux cas, la possession de valeurs expérimentales précises des paramètres impliqués est décisive pour une bonne prédiction du comportement thermique du stockage. La conductivité thermique effective du milieu poreux notamment, qui dépend elle même de différents paramètres outre les conductivités thermiques intrinsèques des phases solide et gazeuse et la porosité, doit faire l'objet d'une mesure expérimentale. Parmi les méthodes possibles, celle utilisant le principe du fil chaud en régime transitoire nous a paru la plus adaptée à cette détermination. Cependant, outre la précision de la mesure elle même, la fiabilité des résultats repose aussi sur la procédure d'exploitation des expériences. En effet, la valeur de cette conductivité thermique est déterminée par identification des acquisitions de température expérimentales à celles issues d'une modélisation du système. Le choix de ce modèle, les hypothèses sur lesquelles il repose, ainsi que l'intervalle de temps sur lequel l'identification est réalisée sont directement liés au montage expérimental et contribuent à l'obtention de valeurs expérimentales fiables. Certaines d'entre-elles ont pu être utilisées pour une étude relative au stockage industriel d'un insecticide afin de déterminer les causes d'un feu de silo survenu il y a quelques années.

Summary

Self-heating that may occur inside a storage of granular material results from the competition between two processes : heat loss from walls and heat generation due to the oxidation (or decomposition) of the stored material, that is unbalanced under favour of generation. Both these processes do involve parameters relative to granular material, silo and ambient medium that allow to define critical storage conditions. Determination of the latter relies whether on the analytical resolution of steady-state heat balance provided by the Frank-Kamenetskii procedure or on the numerical resolution of the correspondent transient equations. Both of these methods impose that precise numerical values of these parameters are available for a right prediction of the thermal behaviour of the storage. Among those parameters, effective thermal conductivity has to be determined experimentally. Indeed, its calculation using correlations from literature seems not sufficient for that purpose. In that respect, transient hot wire method can be used. Nevertheless, the obtention of reliable values depends not only on precise experimental measurements but on an appropriate procedure for the exploitation of experimental data. This consists on experiences identification with a consistent model that reproduces experiments. This one, along with correspondent hypothesis and time range for identification are dependent from the experimental setup and have to be consistent with it for reliable determination of effective thermal conductivity. Correspondent experimental values can therefore be used for studies relative to safety of storages.

NOMENCLATURE

Nomenclature

a	diffusivité thermique = $\lambda / \rho c_p$,	$m^2 \cdot s^{-1}$
a_f	diffusivité thermique du fluide ambiant,	$m^2 \cdot s^{-1}$
A	facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius,	$s^{-1} \cdot [C]^{1-n}$
c	= $\exp(\gamma)$	
c_p	capacité calorifique massique à pression constante (milieu poreux),	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
c_v	capacité calorifique massique à volume constant (milieu poreux),	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
$c_{p,i}$	capacité calorifique massique à pression constante (phase i),	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
$c_{v,i}$	capacité calorifique massique à volume constant (phase i),	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
C	concentration,	$mol/m^3, kg/m^3$
C_o	concentration initiale,	$mol/m^3, kg/m^3$
C_{fil}	capacité thermique du fil,	J/K
C_s	constante de Sutherland	
d	taille de pores,	m
d_m	diamètre des molécules de gaz,	m
d_o	diamètre du fil,	m
d_p	diamètre de particules,	m
E	énergie d'activation apparente,	J/mol
h_c	coefficient de transfert de chaleur par convection,	$W/m^2 \cdot K$
h_r	coefficient de transfert de chaleur par rayonnement,	$W/m^2 \cdot K$
h_x	coefficient de transfert de chaleur global à la paroi latérale du silo,	$W/m^2 \cdot K$
h_0	coefficient de transfert de chaleur global à la paroi inférieure du cylindre,	$W/m^2 \cdot K$
h_1	coefficient de transfert de chaleur global à la paroi supérieure du cylindre,	$W/m^2 \cdot K$
H	hauteur totale du silo cylindrique,	m
i	intensité du courant de mesure,	A
I	intensité du courant de chauffage,	A
k	constante de vitesse de réaction,	$s^{-1} \cdot [C]^{1-n}$
l	longueur du fil entre les soudures A et B,	m
$\langle l_o \rangle$	libre parcours moyen des molécules de gaz,	m
$\langle l \rangle$	libre parcours moyen des molécules de gaz (gaz confiné),	m
L	longueur caractéristique,	m

Nomenclature

M	Masse molaire,	g/mol
n	ordre apparent de la cinétique de réaction	
n_0	nombre de moles initial,	mol
n_t	nombre de moles à l'instant t,	mol
q	intensité de source, puissance thermique dégagée par le fil,	W
q_L	puissance linéique,	W/m
q_v	intensité de source par unité de volume,	W/m ³
Q	chaleur de réaction	J
Q_m	chaleur <u>produite</u> par mole ou par unité de masse de réactif, = - ΔH si la réaction est exothermique = ΔH si la réaction est endothermique	J/kg ou J/mol
r	rayon, distance à l'axe du cylindre,	m
r_0	rayon du fil,	m
r_1	rayon de la cellule de mesure,	m
r_s	rayon du silo,	m
R	résistance électrique,	Ω
\tilde{R}	résistance thermique,	(1/W.K ⁻¹)
\bar{R}	constante des gaz parfaits = 8,314	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
\mathfrak{R}	résistivité,	$\Omega.m$
S	surface,	m ²
t	temps,	s
t_1	temps initial d'exploitation,	s
t_2	temps final d'exploitation,	s
T	température,	K
T_0	température initiale,	K
T_1	température du fil au temps t_1 ,	K
T_2	température du fil au temps t_2 ,	K
T'	différence de température entre les instants t et initial,	K
T_∞	température ambiante,	K
T_s	température à la surface extérieure du silo,	K
T_{sg}	température à la surface des grains,	K

Nomenclature

U	différence de potentiel électrique,	V
\bar{u}	vitesse spécifique moléculaire moyenne,	$m.s^{-1}$
V	volume,	m^3
z	coordonnée d'espace suivant l'axe (Oz),	m

Lettres grecques

ΔH	enthalpie molaire ou massique de la réaction,	J/kg ou J/mol
ε	porosité du lit	
$\varepsilon_{1,2,\dots}$	émissivités des produits 1,2, ...	
ϕ	flux de chaleur par conduction,	W
Φ	transformée de Laplace de ϕ	
γ	constante d'Euler = 0,5772..	
φ	densité de flux de chaleur,	$W.m^{-2}$
λ	conductivité thermique effective du milieu poreux,	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_f	conductivité thermique du fluide ambiant,	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_g	conductivité thermique du gaz interstitiel,	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_p	conductivité thermique des particules solides,	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	viscosité dynamique,	Pa.s
ν_f	viscosité cinématique du fluide ambiant,	$m^2.s^{-1}$
θ	transformée de Laplace de T'	
ρ	masse volumique,	$kg.m^{-3}$
υ	rapport de capacités calorifiques	

Variables adimensionnelles

Bi	nombre de Biot = $h.r/\lambda$
C^*	capacité thermique adimensionnelle
Fo	nombre de Fourier = $a.t / r^2$
Gr	nombre de Grashof

Nomenclature

Nu	nombre de Nusselt = $h.r / \lambda_f$
Pr	nombre de Prandtl = $c_p.\mu / \lambda$
R^*	résistance thermique adimensionnelle
Ra	nombre de Rayleigh
t^*	temps adimensionnel (= Fo)
T^*	température adimensionnelle
δ	constante adimensionnelle de Frank-Kamenetskii
δ_c	constante critique de Frank-Kamenetskii
Θ	température adimensionnelle
τ	temps adimensionnel = $a.t / r_s^2$
x	distance à l'axe adimensionnelle
ω	concentration adimensionnelle
Z	hauteur adimensionnelle
ξ	= \overline{RT}_∞ / E

indices

c	critique
f	relatif au fluide
g	relatif à la phase gazeuse
p	relatif aux particules solides
e	grandeur d'entrée
s	grandeur de sortie

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I**Conductivité thermique effective d'un milieu à deux phases**

Introduction	5
I.1. Définitions	6
I.2. Etude de l'influence des différents paramètres sur λ	6
I.2.1 Paramètres primaires	6
I.2.1.1 Conductivité thermique d'un gaz	6
I.2.1.2 Conductivité thermique intrinsèque du solide	8
I.2.1.3 Porosité	8
I.2.2 Paramètres et mécanismes de transfert de chaleur secondaires	9
I.2.2.1 Autres mécanismes de transfert de chaleur	9
I.2.2.2 Les paramètres secondaires	9
I.3. Modèles de calcul de λ	12
I.3.1 Modèles macroscopiques à combinaison de résistances	12
I.3.2 Modèles basés sur la résolution de l'équation de Laplace	14
I.3.3 Modèles applicables aux milieux périodiques	15
Conclusion	21

CHAPITRE II**Méthodes de mesure des paramètres thermophysiques (conductivité et diffusivité thermiques) applicables aux solides divisés**

Introduction	23
II.1. Rappels théoriques sur le transfert de chaleur	24
II.2. Les techniques de mesure de la conductivité thermique applicables aux solides divisés	25
II.2.1 Les méthodes électrothermiques	25
II.2.1.1 Principe de la mesure	25

II.2.1.2 Les méthodes de mesure	26
II.2.1.3 Régime stationnaire	26
II.2.1.3.1 Méthode du fil chaud	26
II.2.1.4 Régime transitoire	28
II.2.1.4.1 Source sonde	28
II.2.1.4.1 Source ruban chaud	29
II.2.1.4.3 Source fil chaud	31
II.2.2 Les méthodes photo-thermique et photo-acoustique	33
II.2.2.1 La méthode photo-thermique	33
II.2.2.2 La méthode photo-acoustique	37
Conclusion	39

CHAPITRE III

Méthode du fil chaud en régime transitoire

Introduction	41
III.1 Dispositif expérimental	42
III.1.1 La cellule de mesure	42
III.1.2 Le circuit électronique de mesure	44
III.1.2.1 Circuit imprimé	44
III.1.2.2 Système d'acquisition	44
III.2. Exploitation classique par le modèle idéal	45
III.2.1 Présentation du modèle idéal	45
III.2.1.1 Résolution analytique du modèle	45
III.2.1.2 Méthode classique d'exploitation des mesures	48
III.2.1.2.1 Détermination de la conductivité thermique λ	49
III.2.1.2.2 Détermination de la diffusivité thermique a	49
III.3. Représentation de l'expérience par le modèle réel	51
III.3.1 Méthode des quadripôles thermiques : présentation	51
III.3.1.1 Bases théoriques	52
III.3.1.2 Principe de la résolution	55
III.3.1.3 Caractérisation du dispositif expérimental	56
III.3.1.4 Résolution	60

III.4. Expressions littérales du modèle réel pour différentes hypothèses	61
III.4.1 Cas d'un milieu poreux semi-infini	61
III.4.2 Cas d'un milieu poreux semi-infini - expression de la température du fil aux temps longs	62
III.4.3 Modèle semi-idéal	62
III.4.4 Modèle Idéal :	63
III.5. Détermination des variables thermophysiques par identification du modèle et de l'expérience	64
III.5.1 Choix du modèle	64
III.5.2 Géométrie du système	66
III.5.3 Méthode d'identification de l'expérience et du modèle	66
Conclusion	68

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux - Exploitation

Introduction	69
IV.1. Protocole expérimental	70
IV.1.1 Etalonnage du fil de platine	70
IV.1.2 Manipulations	72
IV.1.3 Choix de l'intensité de chauffage	74
IV.1.4 Variations de la puissance de chauffage	77
IV.2. Produits utilisés pour les mesures	78
IV.2.1 Billes de verre	78
IV.2.2 Attapulgite - sépiolites	78
IV.2.3 Dioxyde de Titane : TiO ₂	78
IV.3. Simulations destinées à la mise au point du protocole d'exploitation des expériences	79
IV.3.1 Introduction	79

IV.3.2 Données utilisées pour les simulations	79
IV.3.2.1 Mesure de diffusivités thermiques	79
IV.3.2.2 Mesure de capacités calorifiques massiques	80
IV.3.2.3 Données relatives au fil de platine	80
IV.3.2.4 Résistances de contact :	80
IV.3.3 Influence des paramètres physiques sur l'exploitation des mesures	81
IV.3.3.1 Présentation de la méthode	81
IV.3.3.2 Influence de R_c^* et C^*	82
IV.3.3.3 Influence de λ et R_c sur le temps initial d'exploitation t_1	85
IV.3.3.4 Influence des transferts thermiques aux parois sur le temps final d'exploitation t_2	86
IV.4. Résultats expérimentaux - Exploitation	88
IV.4.1 Intervalle d'exploitation	88
IV.4.1.1 Temps initial d'exploitation t_1	90
IV.4.1.2 Temps final d'exploitation	91
IV.4.2 Correction de la variation de la puissance de chauffage	92
IV.4.2.1 Détermination de la réponse du système à une puissance quelconque :	92
IV.5. Corrélations expérimentales de la conductivité thermique avec la température	96
IV.6. Etude qualitative de l'influence du tassement	98
IV.7. Expression des corrélations linéaires expérimentales. Détermination d'intervalles de confiance des paramètres.	100
IV.8. Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature	102
IV.9. Comparaison des diffusivités thermiques obtenues par deux méthodes de mesure différentes	106
Conclusion	109

CHAPITRE V

Application à la sûreté des stockages

Introduction	110
V.1. L'emballlement thermique dû à des réactions d'oxydation ou de décomposition	111
V.1.1 Description	111
V.1.2 Types de réactions mises en jeu	113
V.2. Mise en équations	114
V.2.1 Bilan thermique	114
V.2.2 Génération de chaleur	114
V.2.3 Forme adimensionnelle	116
V.2.4 Conditions aux limites	117
V.2.5 Echanges thermiques aux parois	118
V.3. Prévention des emballlements thermiques	121
V.3.1 Résumé de l'étude bibliographique	121
V.3.1.1 Résolution analytique : METHODE DE FRANK-KAMENETSKII :	122
V.3.2 Prévention des emballlements thermiques par résolution numérique des bilans de chaleur et de matière	126
V.3.2.1 Présentation du programme de résolution	126
V.3.2.1.1 Code de calcul DDASSL	127
V.3.2.1.2 Application à la résolution	129
V.4. Etude de l'influence de paramètres sur la prédiction des emballlements thermiques des stockages	131
V.4.1 Données numériques de la littérature	132
V.4.2 Confrontation de la résolution à une simulation de la littérature	132
V.4.3 Etude d'influence des paramètres	135

V.4.3.1 Paramètres impliqués dans le transfert de chaleur au sein du milieu poreux	135
V.4.3.1.1 Température initiale du stockage	135
V.4.3.1.2 Température ambiante	137
V.4.3.1.3 Conductivité thermique	139
V.4.3.1.4 Masse volumique	141
V.4.3.2 Paramètres impliqués dans l'évacuation de chaleur	143
V.4.3.2.1 Rayon du silo	143
V.4.3.2.2 Coefficient de transfert à la paroi	145
V.4.3.3 Paramètres liés à la génération de chaleur :	147
V.4.3.3.1 Ordre de la réaction	148
V.4.3.3.2 Autres paramètres cinétiques	150
V.4.4 Hypothèses de résolution	153
V.4.4.1 Détermination du pas de résolution	153
V.4.4.2 Confrontation des modèles 1D et 2D	154
V.4.5 Résumé de l'influence des paramètres	157
V.5. Application à un cas réel : Etude de risques sur un stockage	158
V.5.1 Présentation du produit	158
V.5.2 Estimation des paramètres cinétiques	159
V.5.2.1 Principe de la mesure par ATD	159
V.5.2.2 Identification de la cinétique à partir de l'ATD	160
V.5.3 Simulation d'un stockage de Dacamox	162
V.5.3.1 Données	162
V.5.3.2 Température initiale critique	163
V.5.3.3 Température ambiante	165
V.5.3.4 Tassement	167
Conclusion	170
Conclusion générale	171

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La survenue d'un incendie ou d'une explosion thermique au cours d'une opération unitaire industrielle, d'un stockage par exemple, entraîne généralement une démarche d'identification des causes de celui-ci, qui, lorsque l'hypothèse de l'erreur de manipulation a été écartée, consiste en une série d'études approfondies appliquées au produit et au système concernés. Si l'on se restreint au cas d'un stockage, bien que ceci puisse être appliqué à d'autres opérations unitaires telles que le séchage ou le broyage par exemple, la conclusion qui ressort souvent est que la génération de chaleur induite par le produit stocké a été sous-estimée, voire ignorée, que les paramètres thermophysiques du produit n'ont pas fait l'objet de mesures préalables précises, ou que les marges de sécurité par rapport à des conditions de criticité ont été mal définies. Les conséquences de cette accumulation d'incertitudes ou de négligences sont lourdes, et parfois même catastrophiques (incendie qui se propage au reste de l'installation, explosion d'un silo,...).

Ainsi, la réalisation systématique d'une étude préventive relative à la sûreté de toute opération unitaire reste le meilleur moyen d'éviter de tels accidents. De plus en plus, depuis quelques années, cette démarche est celle qui est adoptée par les industriels. Parallèlement, la sûreté des stockages a fait l'objet de thèmes de recherche de plus en plus nombreux. Parmi les précurseurs en la matière, Frank-Kamenetskii a défini un paramètre critique d'emballement thermique dû à des réactions d'oxydation ou de décomposition du produit stocké, qui permet de calculer les volume de silo, température initiale du stockage ou température ambiante critiques correspondants, par une résolution analytique d'un bilan de chaleur simplifié appliqué au système. Depuis, les progrès dans le domaine numérique ont permis de résoudre ce bilan de façon plus rigoureuse. Cependant, il est encore courant de n'utiliser pour les simulations correspondantes que des données approximatives ou constantes quant au produit stocké. Le problème reste alors entier puisque le comportement thermique du stockage pourra faire l'objet d'une prédiction erronée. Enfin, dans le même esprit, toute une série de tests normalisés a été mise au point ces dernières années, afin de déterminer expérimentalement les températures critiques d'emballement pour les produits sujets à risque. L'apport incontestable

de tels tests en matière de sûreté des stockages est cependant atténué par le fait que, toutes choses égales par ailleurs, le bilan thermique est fortement déséquilibré en faveur de la production de chaleur lors du passage de l'échelle du laboratoire à une échelle industrielle.

Ainsi, la fiabilité d'une étude de sûreté repose nécessairement sur une combinaison d'expériences et de simulations aussi précises que possibles. A cet effet, l'un des paramètres intervenant dans le bilan thermique que l'on peut effectuer sur un stockage, est la conductivité thermique du produit. Lorsque celui-ci se présente sous forme de grains ou d'une poudre, on parle alors de conductivité thermique effective ou apparente pour qualifier macroscopiquement la contribution de chacune des phases (solide et gazeuse) du milieu poreux au transfert de chaleur par conduction. Outre les conductivités thermiques intrinsèques de chacune des phases et la porosité du lit, cette variable macroscopique est aussi liée à un certain nombre de paramètres, dits secondaires, dont les influences sont étudiées au *Chapitre I* de ce manuscrit. Ces influences ont été quantifiées par un certain nombre d'auteurs sous forme de corrélations permettant le calcul direct de la conductivité thermique effective. Quelques-unes d'entre elles figurent dans ce même chapitre, et permettront une confrontation avec nos valeurs expérimentales. En effet, au vu de la complexité des mécanismes et de la diversité des corrélations proposées, la mesure expérimentale de la conductivité thermique effective reste le moyen le plus sûr de détermination.

Plusieurs méthodes applicables aux solides divisés peuvent être utilisées à cet effet. Leur description fait l'objet du *Chapitre II*. Parmi celles-ci, la méthode du fil chaud en régime transitoire nous a semblé la plus appropriée, à condition d'y substituer quelques modifications. Elle consiste, comme toutes les méthodes transitoires destinées à la mesure de paramètres thermophysiques, à appliquer à l'échantillon initialement à l'équilibre, une perturbation thermique, et à mesurer une ou plusieurs températures (ou flux) en fonction du temps. La détermination de la variable thermophysique à partir de ces acquisitions suppose bien entendu de disposer d'un modèle «direct» pour représenter le transfert de chaleur dans l'échantillon. Classiquement, la méthode du fil chaud est exploitée à l'aide d'un modèle dit «modèle idéal», supposé reproduire l'expérience sur un intervalle de temps propre à chaque système expérimental. Les valeurs correspondantes de conductivités thermiques ne nous ayant pas donné entière satisfaction quant à leur précision et leur fiabilité, nous avons défini un second modèle, dit «modèle réel», décrivant l'expérience de façon plus réaliste. La définition de ces différents modèles, ainsi que la description de la méthode expérimentale font l'objet du

Chapitre III. A partir de simulations effectuées sur le second modèle, un protocole d'exploitation ajusté à notre système expérimental a pu être défini, et nous a permis de déterminer les conductivités thermiques effectives à différentes températures pour quatre produits. Le *Chapitre IV* résume les principales étapes de cette mise au point et regroupe les résultats expérimentaux correspondants.

Par ailleurs, la réalisation d'un programme numérique résolvant les bilans de chaleur et de matière relatifs au stockage d'un matériau granulaire (ou pulvérulent) sujet à une oxydation ou une décomposition exothermique a permis dans un premier temps d'effectuer une étude qualitative de l'influence des différents paramètres impliqués dans l'évolution thermique du stockage au cours du temps. Les analyses correspondantes ont été confrontées à celles issues d'une étude de type Frank-Kamenetskii, afin de tirer quelques conclusions essentielles relatives à la sûreté des stockages. Ceci fait l'objet de la première partie du *Chapitre V*.

Enfin, l'un des produits sur lesquels des mesures de conductivité thermique ont été effectuées est utilisé industriellement comme support inerte d'un insecticide de sol. A plusieurs reprises, le stockage du produit formulé correspondant (support inerte + matière active) a été sujet à des montées en température. Des simulations relatives au stockage de l'insecticide évoqué ci-dessus, ainsi que la détermination expérimentale des grandeurs thermiques relatives au support ont permis de simuler ces stockages et d'analyser les causes de ces auto-échauffements.

CHAPITRE I

CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE D'UN MILIEU
POREUX

Introduction

Le système considéré ici est un empilement de grains (lit fixe) dont les pores sont saturés par un gaz interstitiel. La conductivité thermique d'un tel système, dite conductivité thermique effective λ , intègre logiquement dans sa définition, les paramètres primaires que sont les conductivités thermiques intrinsèques des particules solides λ_p et du gaz λ_g , ainsi que le rapport volumique entre ces deux phases, représenté par la porosité du lit ε . Dans la littérature, nombre de corrélations permettent de calculer λ en ne considérant que ces trois paramètres. Cependant, l'expérience montre que cette approche est insuffisante pour rendre compte de l'intégralité du transfert thermique au sein du milieu poreux, et que la prise en compte de paramètres dits secondaires, est nécessaire à une meilleure prédiction de la valeur de λ .

Ce chapitre permettra donc de :

- définir les différents paramètres évoqués ci-dessus et de qualifier ou quantifier lorsque cela est possible, leur influence sur la conductivité thermique effective du milieu poreux,
- répertorier, de manière non exhaustive, quelques-unes des corrélations permettant un calcul direct de λ dans le but de les comparer entre elles et de les confronter aux expériences réalisées au cours de cette étude.

I.1. Définitions

Le transfert thermique par conduction dans un corps solide homogène et isotrope s'effectue suivant la loi de Fourier. Celle-ci traduit la relation linéaire qui existe entre le gradient de température au sein du solide et la densité de flux de chaleur qui le traverse :

$$\vec{\phi} = -\lambda \cdot \text{grad} \cdot T \quad (\text{I.1})$$

Le coefficient de proportionnalité λ entre ces deux grandeurs définit la conductivité thermique du solide. Dans le cas de milieux composés de plusieurs phases, et notamment pour les milieux poreux, λ désigne une conductivité thermique effective ou apparente. Celle-ci permet de caractériser macroscopiquement le transfert de chaleur par conduction au sein du milieu poreux.

I.2. Etude de l'influence des différents paramètres sur λ

I.2.1 Paramètres primaires

La manière la plus évidente de décrire le phénomène de transfert de chaleur dans un milieu poreux consiste à distinguer simplement les deux phases solide et gazeuse, et à quantifier leurs contributions respectives à l'aide de la porosité. Chacune des phases concernées est ainsi caractérisée par une conductivité thermique propre, ou intrinsèque, que nous précisons dans la suite de ce paragraphe.

I.2.1.1 Conductivité thermique d'un gaz

Pour un gaz non confiné contenant n_v molécules par unité de volume, le libre parcours moyen $\langle \ell_o \rangle$ des molécules de diamètre d_m est défini, d'après la théorie de la cinétique des gaz par l'expression^[1] :

$$\langle \ell_o \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_m^2 \cdot n_v \cdot \left(1 + \frac{C_s}{T}\right)} \quad (\text{I.2})$$

Le facteur $(1 + \frac{C_s}{T})$ traduit en fait l'attraction des molécules entre elles. La constante C_s de Sutherland dépend de la nature du gaz et de la température T , et peut être obtenue dans des tables. Pour donner un ordre de grandeur, $C_s = 138$ pour O_2 et $C_s = 113$ pour N_2 , dans l'intervalle de température $[185; 288 \text{ K}]^{[1]}$.

Cette même théorie permet de définir la conductivité thermique λ_{go} d'un gaz non confiné à la pression P_o comme suit ^[1] :

$$\lambda_{go} = \frac{\bar{u}}{2} \cdot c_{v,g} \cdot \langle \ell_o \rangle \cdot \rho_{go} \quad (I.3)$$

Par définition de ces grandeurs, $\langle \ell_o \rangle \propto \frac{1}{P_o}$, et $\rho_{go} \propto P_o$, et le produit $\langle \ell_o \rangle \cdot \rho_{go}$ du libre parcours moyen des molécules par la masse volumique du gaz, est indépendant de la pression, ainsi que λ_{go} si l'on admet que le rapport des capacités calorifiques ν , la capacité calorifique massique à volume constant $c_{v,g}$, et la vitesse spécifique moléculaire moyenne \bar{u} intervenant dans sa définition varient peu avec P_o .

Cependant, dès que le gaz est confiné à l'intérieur des pores, il se comporte différemment d'un gaz non confiné. Si la taille d des pores est voisine du libre parcours moyen $\langle \ell \rangle$ à la pression interstitielle P , des collisions des molécules de gaz libres avec les molécules de gaz adsorbées à la surface des pores se produisent fréquemment. Un libre parcours moyen effectif $\langle \ell_e \rangle$ peut alors être défini par la relation ^[2]:

$$\frac{1}{\langle \ell_e \rangle} = \frac{1}{\langle \ell \rangle} + \frac{1}{d} \quad (I.4)$$

Tsotsas et Martin^[3] préconisent quant à eux, la relation suivante :

$$\langle \ell_e \rangle = 2 \cdot \frac{2 - \chi}{\chi} \cdot \left(\frac{2\pi\bar{R}T}{M} \right)^{1/2} \cdot \frac{\lambda_g}{P \cdot (2c_{p,g} - \bar{R}/M)} \quad (I.5)$$

Le coefficient χ mesure la portion d'énergie transférée réellement lors de la collision entre une molécule de gaz contre la surface d'une particule solide. Sa valeur dépend de la masse

molaire du gaz, de la température, et de la structure de la surface solide. Pour l'air, l'ordre de grandeur est 0,9.

Le gaz interstitiel de libre parcours moyen $\langle \ell \rangle$ est alors équivalent à un gaz non confiné de libre parcours moyen $\langle \ell_e \rangle$, auquel la définition précédente de la conductivité (I.3) peut être appliquée.

I.2.1.2 Conductivité thermique intrinsèque du solide

La conductivité thermique intrinsèque λ_p des particules solides constituant le lit a très peu d'influence sur λ . D'après Weschler^[4], Smoluchowski est arrivé à cette conclusion après avoir étudié le transfert de chaleur sur des poudres de conductivités thermiques intrinsèques faibles et élevées, toutes choses identiques par ailleurs et a constaté que la différence entre les deux cas était faible. Ce même auteur a confirmé ce résultat, après avoir constaté qu'aux pressions très faibles, donc celles pour lesquelles la contribution de la phase solide est prépondérante, toutes les poudres testées avaient des conductivités thermiques effectives comparables.

I.2.1.3 Porosité

Elle est définie par le rapport :

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}}$$

Les travaux étudiant son influence sur la conductivité thermique de poudres sont rares. Cependant, il est admis qu'il peut exister une discontinuité de la température à l'interface gaz-solide. Celle-ci est due à une résistance supplémentaire au transfert de chaleur située dans le film entourant la surface de la particule. Weschler^[4] en conclut que λ sera d'autant plus élevée que la proportion occupée par le gaz sera faible. Une étude^[5] réalisée sur de l'alumine ($< 0,5 \mu\text{m}$) confirme ce résultat pour des porosités comprises entre 0,05 et 0,4, et des températures allant de 373 à 1473 K.

I.2.2 Paramètres et mécanismes de transfert de chaleur secondaires

I.2.2.1 Autres mécanismes de transfert de chaleur

I.2.2.1.1 Le rayonnement thermique

Le transfert de chaleur par rayonnement dépend, en plus de la température, des propriétés optiques de la phase gazeuse (pour des milieux non entièrement transparents), des propriétés optiques de la surface des particules, ainsi que des distances entre les surfaces solides voisines que l'on peut représenter par la taille de particules d_p . Si la poudre est opaque aux radiations thermiques dans la gamme de longueur d'onde considérée, le transfert par rayonnement à l'intérieur des grains sera faible, mais il restera important entre les surfaces de particules voisines. A très hautes températures, ce mécanisme doit être pris en compte parallèlement à la conduction^[6 et 7], et peut même devenir prépondérant^[3].

Cependant, pour de fines particules pour lesquelles la tailles de pores est réduite, et à des températures proches de l'ambiante, ce mécanisme peut être négligé^[1].

I.2.2.1.2 La convection naturelle

Dans un lit de grosses particules, il peut exister des espaces poreux suffisamment grands pour que les gradients de températures et donc de masses volumiques entre couches de gaz voisines génèrent un mouvement de convection naturelle. Russel^[8] considère que ce phénomène n'apparaît que pour des pores dont la taille est supérieure à 0,25 pouces ($\approx 6,5$ mm). De ce fait, lors de l'élaboration d'un modèle, les auteurs négligent souvent ce phénomène^[3 et 9].

I.2.2.2 Les paramètres secondaires

I.2.2.2.1 La pression interstitielle

Théoriquement, la conductivité thermique d'un gaz λ_g est pratiquement indépendante de sa pression dans de larges limites. Cette conclusion découle directement de la définition donnée par la formule (I.2). Ainsi, si le nombre de molécules contenues dans l'unité de

volume, n_v , augmente proportionnellement à la pression, leur libre parcours moyen $\langle \ell \rangle$ est diminué de la même proportion. Il en résulte que le produit $n_v \cdot \langle \ell \rangle$ reste constant, ainsi que λ_g . Ce raisonnement simple s'applique dans tous les cas pour un gaz non confiné, mais admet des restrictions dans le cas d'un gaz confiné à l'intérieur des pores; ainsi, dès que le libre parcours moyen du gaz devient supérieur ou égal à la distance d entre les parois limitant la couche gazeuse, donc quand le nombre de Knudsen défini par $Kn = \frac{\langle \ell \rangle}{d}$ devient supérieur à 1, le raisonnement précédent n'est plus valable. Cela se produit aux très basses pressions pour lesquelles les molécules de gaz se raréfient et vont d'une paroi à l'autre sans se heurter entre elles, ou lorsque la couche gazeuse est infiniment mince. La conduction dans ce cas est proportionnelle au nombre de molécules de gaz, c'est à dire à la pression, et tend vers zéro en même temps que cette dernière. Ce phénomène est souvent désigné par "effet Knudsen" ou "effet Smoluchowskii", ce dernier ayant été le premier à obtenir expérimentalement la courbe en forme de "S" de la conductivité thermique effective en fonction de la pression interstitielle.

1.2.2.2 La température

La température intervient en premier lieu dans la définition de la conductivité thermique du gaz interstitiel par l'intermédiaire de la pression (cf (1.2)). Elle intervient aussi sur la conductivité thermique du solide, notamment pour les solides métalliques, mais également pour la plupart des matériaux. Mais ces contributions sur λ restent toutefois modérées. Par contre, à très hautes températures, le rayonnement vient s'ajouter à la conduction, ce qui accroît le transfert de chaleur^[8].

1.2.2.3 La taille de particules

Son influence sur la conductivité thermique effective du milieu poreux ne fait pas l'unanimité parmi les chercheurs. Théoriquement, pour un empilement régulier de particules identiques, le transfert thermique par conduction pure devrait être indépendant de la taille de particule, et ne dépendre que de la nature de cet empilement. Cependant, l'augmentation de la taille des pores avec la taille des particules accroît la contribution des autres

mécanismes de transfert thermique (rayonnement, convection naturelle). En outre, dès lors que les grains ne sont plus monodispersés, λ dépend de la taille moyenne des particules, ainsi que de leur distribution.

1.2.2.2.4 Contacts entre particules solides

La transmission de la chaleur au sein de la phase solide se fait aussi au niveau des contacts particule-particule, et peut être quantifiée à partir de l'aire de contact d'un grain de solide. Cette aire est proportionnelle à la fois au nombre de grains de solide et à l'aire d'un grain.

Si les grains considérés sont des sphères de diamètre d_p , et si ε_p est la fraction volumique occupée par les particules solides,

- le nombre de grains est proportionnel à $\frac{\varepsilon_p}{d_p^3}$
- l'aire d'un grain est proportionnelle à d_p^2

et la conductivité thermique du solide peut se mettre sous la forme : $\lambda_s = \beta \cdot \frac{\varepsilon_p}{d_p}$

où β est une constante de proportionnalité tenant compte de la conductivité thermique intrinsèque du solide λ_p .

En outre, lors de l'élaboration d'un modèle théorique applicable aux systèmes réels, il faut prendre en compte l'irrégularité des contacts entre particules, qui sont des surfaces plutôt que des points de contact. Cela impose d'introduire des paramètres tels que la rugosité de la surface des particules, ainsi que le tassement du lit qui est un paramètre souvent négligé.

1.2.2.2.5 Autres paramètres

Dans le cas où le solide utilisé n'est pas sous forme de billes sphériques de taille uniforme d'autres paramètres interviennent, tels que la forme et la distribution de tailles de particules, pour exprimer rigoureusement la conductivité thermique effective.

L'humidité a également son influence sur la valeur de λ : par exemple, des études réalisées sur les sols ont montré une influence importante de la saturation relative en eau sur les

transferts thermiques qui peuvent varier du simple au double lorsque l'on passe d'un sol sec à un sol à forte humidité [10].

Si l'on tient compte de l'ensemble des critères exposés depuis le début de ce paragraphe, la conductivité thermique effective du système peut alors s'écrire comme une fonction de :

$$\lambda = f(\lambda_p, \lambda_g, \varepsilon, P, T, d_p, \text{forme de particules, distribution de tailles de particules, propriétés optiques et mécaniques des particules, propriétés thermodynamiques et optiques du gaz, aplatissement des particules, tassement du lit, humidité}).$$

I.3. Modèles de calcul de λ

I.3.1 Modèles macroscopiques à combinaison de résistances

Les modèles les plus simples pour représenter le transfert de chaleur au sein d'un système diphasique consistent à considérer l'association en série ou en parallèle des résistances thermiques de chacune des phases, ou à combiner ces deux dispositions:

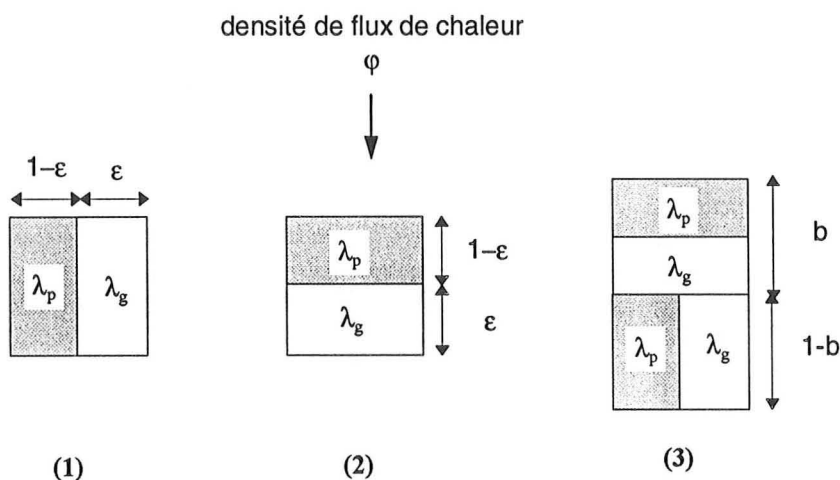


figure I.1 Représentation schématique des modèles à combinaisons de résistance
 (1) Résistances en parallèle (2) Résistances en série (3) Modèle de Krischer

Le modèle en parallèle (1)

Le vecteur densité de flux de chaleur y est parallèle aux couches formées par chacune des deux phases. Il offre le moins de résistance au flux de chaleur, et définit donc la conductivité thermique effective maximale sous la forme :

$$\lambda = \varepsilon \cdot \lambda_g + (1-\varepsilon) \cdot \lambda_p$$

Le modèle en série (2)

Le vecteur densité de flux y est perpendiculaire aux couches formées par chacune des phases. Il définit la conductivité thermique effective minimale du système par la moyenne harmonique des conductivités intrinsèques :

$$\lambda = \frac{\lambda_p \cdot \lambda_g}{\varepsilon \cdot \lambda_p + (1-\varepsilon) \cdot \lambda_g}$$

Modèle de Krischer (3) [extrait de 3] :

Il combine les deux modèles précédents, comme le montre le schéma (3) de la *figure I.1*.

$$\lambda = \lambda_g \cdot \left(\frac{(1-b)}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \frac{\lambda_p}{\lambda_g}} + b \cdot \left(\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_p} \right) \right)^{-1}$$

Pour un lit fixe, la valeur $b = 0,2$ est recommandée par les auteurs.

Ces trois modèles s'appliquent à des structures multicouches et anisotropes, mais sont insuffisants pour décrire rigoureusement le transfert de chaleur par conduction dans un lit de particules. Les modèles série et parallèle constituent cependant les limites inférieure et supérieure des valeurs possibles pour la conductivité thermique effective λ d'un système diphasique.

Modèle de Hashin-Shtrikman^[11] :

Ces deux auteurs ont également proposé un encadrement de λ , dont les bornes sont plus restrictives que celles données par les modèles série et parallèle, en considérant un milieu isotrope.

$$\lambda_{\min} = \lambda_g + \frac{(1-\varepsilon)}{\frac{1}{\lambda_p - \lambda_g} + \frac{\varepsilon}{3\lambda_g}} < \lambda < \lambda_{\max} = \lambda_p + \frac{\varepsilon}{\frac{1}{\lambda_g - \lambda_p} + \frac{(1-\varepsilon)}{3\lambda_p}}$$

Dans le même esprit, de nombreux auteurs ont proposé des corrélations obtenues par combinaisons et/ou moyennes sur λ_p et λ_g .

I.3.2 Modèles basés sur la résolution de l'équation de Laplace**Modèle de Maxwell^[12]**

La première expression de la conductivité thermique effective d'un milieu hétérogène est due à Maxwell en 1881. Celui-ci suppose des particules sphériques de conductivité thermique intrinsèque λ_p et occupant la fraction volumique ε_p dispersées dans une matrice continue de conductivité thermique λ_g et occupant la fraction volumique ε . En outre, les particules sont sphériques et supposées suffisamment éloignées les unes des autres afin de pouvoir négliger leurs interactions mutuelles.

La conductivité thermique effective s'écrit alors :

$$\lambda = \frac{\varepsilon \cdot \lambda_g \cdot (2\lambda_g + \lambda_p) + 3 \varepsilon_p \cdot \lambda_g \cdot \lambda_p}{\varepsilon \cdot (2\lambda_g + \lambda_p) + 3 \varepsilon_p \cdot \lambda_g} \quad (1.6)$$

Par la suite, d'autres auteurs ont repris ce modèle de base pour l'améliorer en considérant des particules non sphériques ou en prenant en compte l'interaction entre particules.

I.3.3 Modèles applicables aux milieux périodiques

Pour ce type de milieu, le calcul de λ peut s'effectuer sur une cellule unité (ou maille élémentaire) qui est reproduite de façon identique dans tout le système. Généralement, l'hypothèse principale en est que le flux de chaleur est **unidirectionnel**. Les modèles présentés ci-dessous reposent également sur une composition de résistances effectuée sur la cellule unité.

Modèle de Russel^[8]

Le milieu poreux y est représenté par un agencement de particules cubiques, régulièrement espacées et sans contacts. Russel découpe la cellule élémentaire de façon à ce que les isothermes forment des plans parallèles. Le réseau équivalent de résistances thermiques \tilde{R}_i est facilement déduit de ce découpage. Il permet un calcul rapide de la résistance globale au transfert de chaleur, par analogie avec l'électricité. Le *Chapitre III* traite de ces notions d'impédances thermiques plus en détail.

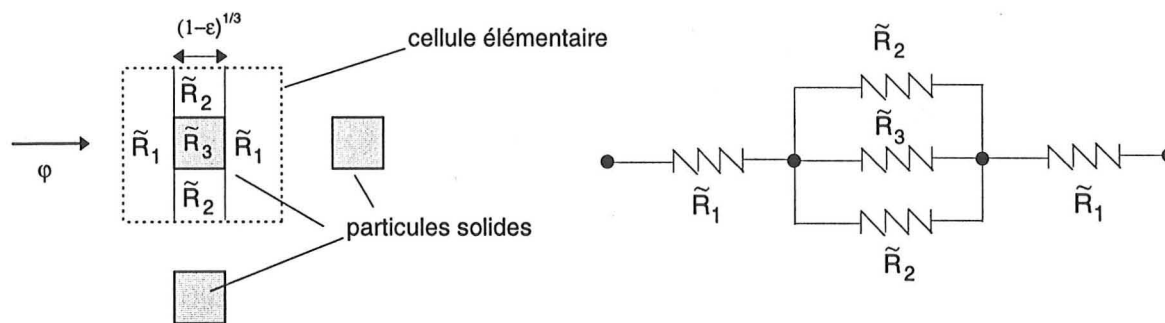


figure I.2 Découpage de la cellule élémentaire du milieu poreux suivant le modèle de Russel

L'expression de λ est alors déduite directement de ce découpage :

$$\lambda = \frac{(1 - \epsilon)^{\frac{2}{3}} + \frac{\lambda_g}{\lambda_p} \left[1 - (1 - \epsilon)^{\frac{2}{3}} \right]}{(1 - \epsilon)^{\frac{2}{3}} - (1 - \epsilon) + \frac{\lambda_g}{\lambda_p} \left[2 - \epsilon - (1 - \epsilon)^{\frac{2}{3}} \right]} \lambda_g$$

D'après Azizi^[13], S. Frey procède à un découpage en tubes de flux sur une cellule identique à celle de Russel,

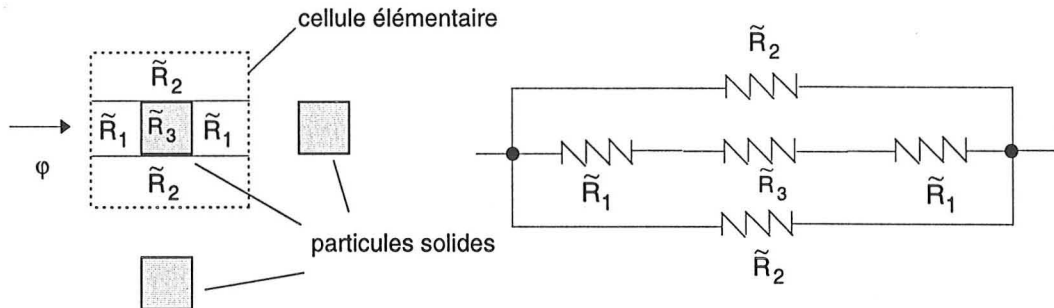


figure I.3 Découpage de la cellule élémentaire du milieu poreux suivant le modèle de Frey

et obtient l'expression suivante :

$$\lambda = \lambda_g \cdot \frac{(2 - \varepsilon - (1 - \varepsilon)^{1/3}) + \frac{\lambda_g}{\lambda_p} \cdot ((1 - \varepsilon)^{1/3} - (1 - \varepsilon))}{(1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}) + \frac{\lambda_g}{\lambda_p} \cdot (1 - \varepsilon)^{1/3}}$$

Modèle de Masamune et Smith ^[14]

Comme de nombreux auteurs, ils admettent que l'on peut distinguer trois parcours possibles du flux de chaleur dans un lit fixe:

- l'un dans la porosité du lit par conduction et par radiation
- le second associe en série un parcours dans le solide et un parcours dans le gaz
- le dernier se fait exclusivement dans le solide, le transfert d'énergie d'une particule à une autre se faisant au niveau des aires de contact.

Pour ces auteurs, le fait de considérer un flux de chaleur unidirectionnel revient à dire que ces mécanismes opèrent en parallèle. La figure I.4 décrit schématiquement les trois mécanismes de transport cités ci-dessus, dans une maille élémentaire. La longueur de cette dernière dans la direction du flux de chaleur est ΔL et la variation de température en est ΔT.

La densité de flux de chaleur totale s'écrit alors :

$$\varphi = \lambda \cdot \frac{\Delta T}{\Delta L} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$$

Pour un empilement cubique des grains, $\Delta L = d_p$. Cependant, pour un arrangement plus dense des sphères, la longueur de la maille est fonction de la porosité et $\Delta L = \beta \cdot d_p$. La valeur moyenne de β est de 0,895 dans ce cas.

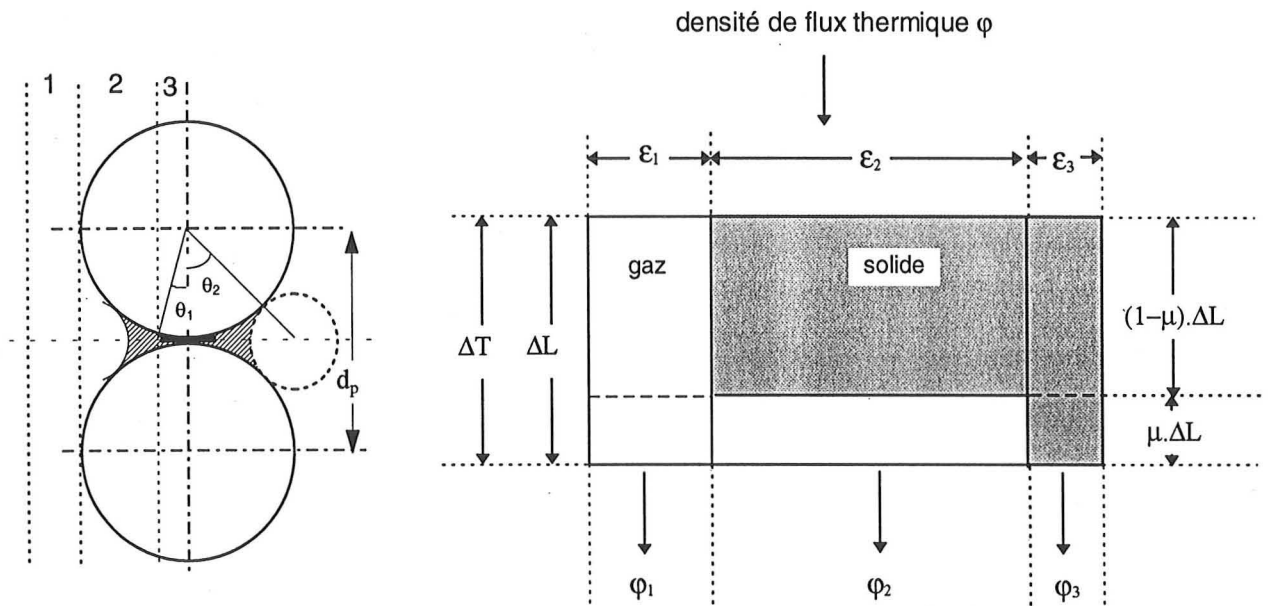


figure I.4 Différenciation des mécanismes impliqués dans le transfert de chaleur au sein du milieu poreux suivant le modèle de Masamune et Smith

En sommant les trois contributions, la conductivité thermique effective λ est définie par :

$$\lambda = \varepsilon_1 \cdot \lambda_g + \frac{\varepsilon_2}{\frac{\mu}{\lambda_g^*} + \frac{1-\mu}{\lambda_p}} + \varepsilon_3 \cdot \lambda_p \quad (I.7)$$

λ_g^* désigne ci-dessus la conductivité thermique du gaz près des aires de contact de particules adjacentes. Pour une pression interstitielle $P \geq 760$ mm Hg on peut remplacer λ_g^* par λ_g .

ε_i désigne ici la fraction volumique ou surfacique relative au mécanisme i (figure I.4) définie

comme suit : $\varepsilon_1 = \alpha \varepsilon$

$$\varepsilon_2 = (1-\alpha\varepsilon) \cdot (1-\delta)$$

$$\varepsilon_3 = (1 - \alpha\varepsilon) \cdot \delta$$

Les autres paramètres nécessaires au calcul de λ par la relation (I.7) sont donnés ci dessous :

$$\mu = n_c \cdot \left\{ \left(\frac{1}{\cos \theta_2} - 1 \right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{\pi}{2} - \theta_2 \right) \cdot \tan \theta_2 \right] \right\}$$

avec $\theta_2 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{1}{n_c} \right)$ et $n_c = 6,93 - 5,51 \cdot \frac{\varepsilon - 0,260}{0,476 - 0,260}$

$$\alpha = 1 - \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \mu$$

$$\delta = n_c \cdot \sin^2 \theta_1$$

$$\theta_1 = \sin^{-1} \left(\frac{\left(\frac{\lambda^0}{\lambda_p} \cdot \frac{1}{1 - \alpha\varepsilon} \right)^{1/2}}{n_c} \right)$$

θ_1 est l'angle de contact représenté *figure I.4* et ne dépend que des caractéristiques des particules de solide.

θ_2 est l'angle qui délimite le mécanisme 2 du transfert. Il est représenté sur la *figure I.4*.

λ^0 représente la conductivité thermique effective sous vide = 0,0519 W/m.K pour des billes de verre de diamètre compris dans l'intervalle 29 - 470 μm .

n_c est le nombre moyen de points de contacts sur une surface hémisphérique de la particule.

Modèle de Kunii et Smith ^[13 et 6]

Il repose sur les mêmes bases que le précédent. La seule différence étant que Kunii et Smith associent les mécanismes 2 et 3 en série, donc qu'ils incluent dans le même parcours, la conduction dans le solide et celle du gaz au voisinage des points de contact. L'expression qui en résulte pour la conductivité thermique effective est donnée ci-dessous :

$$\lambda = \varepsilon \cdot \lambda_g + \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \lambda_g \cdot \beta}{\mu_1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_p}}$$

et

$$\mu_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{(\sin \psi_o / K)^2}{\ln[\lambda_p / \lambda_g - (\lambda_p / \lambda_g - 1) \cdot \cos \psi_o]} - \left(\frac{1 - \cos \psi_o}{K} \right) - \frac{2}{3} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_p}$$

$$\sin^2 \psi_o = 1 / n_c$$

$$K = \frac{\lambda_p}{\lambda_p - \lambda_g}$$

β et n_c ont été définis dans le modèle précédent. ($0,895 < \beta < 1$)

Modèle de Zehner et Bauer ^[15 et 6]

La cellule élémentaire du modèle de Zehner est représentée ci-dessous. Elle est telle que la direction du flux de chaleur passe par le centre de deux sphères contigües.

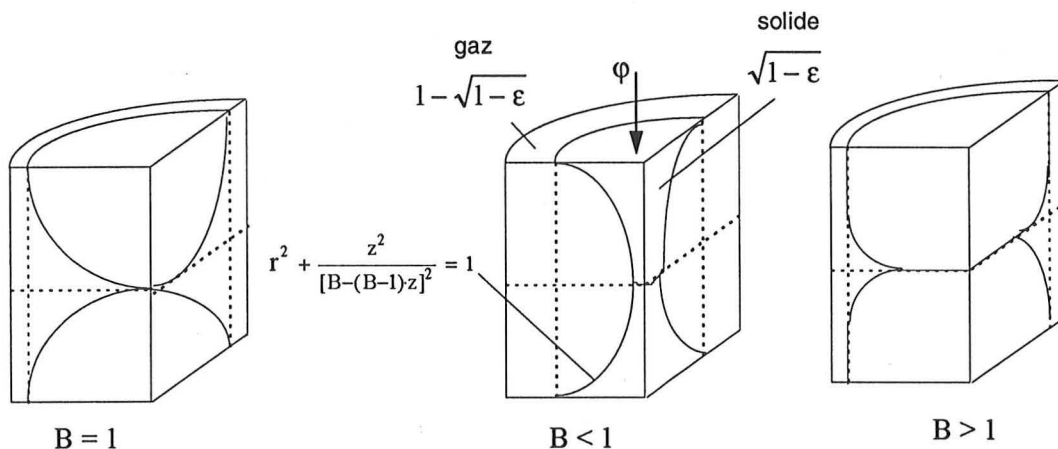


figure I.5 Cellule élémentaire du milieu poreux associée au modèle de Zehner et Bauer

L'originalité de ce modèle est qu'il tient compte de la forme des particules, par l'intermédiaire de l'équation de leur surface, et de la porosité. L'équation de la surface faisant intervenir les coordonnées d'espace r et z ainsi qu'un paramètre géométrique B est donnée ci-dessous :

$$r^2 + \frac{z^2}{[B - (B - 1) \cdot z]^2} = 1$$

Dans le cas de particules sphériques, $B = 1$. Pour les autres particules, de géométrie non définie, l'approximation suivante est recommandée : $B = 1,25 \cdot \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{10/9}$

A la phase gazeuse, est associée la fraction volumique $1 - \sqrt{1-\varepsilon}$. Cette valeur a été obtenue empiriquement par les auteurs, afin de retrouver des valeurs expérimentales obtenues pour $\lambda_p = 0$. L'expression de la conductivité thermique effective est alors déduite aisément :

$$\lambda = (1 - \sqrt{1-\varepsilon}) \cdot \lambda_g + \sqrt{1-\varepsilon} \cdot \lambda_c \quad (1.8)$$

λ_c représente la conductivité thermique associée à l'autre fraction volumique. Elle est calculée par intégration suivant des lignes de flux parallèles, ce qui donne :

$$\lambda_c = \frac{2}{N} \cdot \left(\frac{B}{N^2} \cdot \frac{\lambda_p - \lambda_g}{\lambda_p} \cdot \ln \left(\frac{\lambda_p}{B \cdot \lambda_g} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right) \cdot \lambda_g$$

avec
$$N = 1 - B \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_p}$$

Zehner et Bauer ont complété ce modèle en y introduisant l'influence du rayonnement thermique, de la pression interstitielle, de la distribution de taille de particules,.... Les expressions correspondantes sont disponibles dans la littérature, par exemple dans la revue de Tsotsas et Martin.^[3]

Conclusion

Ce chapitre a permis de définir la notion de conductivité thermique effective, et de qualifier l'influence des paramètres (primaires et secondaires) impliqués dans sa définition. Plusieurs modèles de la littérature proposent de quantifier ces influences, de façon macroscopique, ou au contraire en considérant une maille élémentaire du milieu poreux. Nous en avons cité quelques-uns parmi les plus couramment employés et disposons maintenant de corrélations qui vont permettre une comparaison avec nos expériences. A priori, certains de ces modèles semblent mal adaptés pour décrire le milieu poreux, comme par exemple les modèles de Russel et Frey, qui considèrent des particules cubiques régulièrement réparties dans l'espace sans contacts entre elles. Cependant, dans un article de Pandey^[16], la plupart de ces modèles ont été testés et comparés, et l'auteur a retenu de cette étude les corrélations de Russel et la borne inférieure de Hashin et Shtrikman. De même, Tsotsas et Martin^[3] affirment que le modèle de Maxwell, même s'il concerne des dispersions diluées, fournit de bons résultats pour les lits fixes denses, tout du moins pour des valeurs de conductivité thermique de la phase solide λ_p pas trop élevées. En outre, ce modèle présente l'avantage de n'inclure aucune hypothèse concernant l'arrangement spatial des particules dans l'espace. Nous verrons donc au *Chapitre IV*, les modèles qui reproduisent au mieux les expériences réalisées sur des billes de verre.

CHAPITRE II

METHODES DE MESURE DES PARAMETRES
THERMOPHYSIQUES APPLICABLES AUX SOLIDES
DIVISES

Introduction

Répertorier les différentes techniques permettant la mesure de la conductivité thermique des solides peut se faire suivant différents critères. Le but n'étant pas ici d'en constituer une liste exhaustive, mais plutôt d'avoir un aperçu sur les méthodes exploitables dans notre cas, seules les techniques applicables aux solides divisés (grains, poudres) ont été retenues.

Notons, en outre, que l'objectif final de ce travail n'est pas de mesurer des propriétés thermophysiques en tant que telles, mais plutôt d'utiliser ces mesures pour caractériser le profil de température au sein d'un milieu poreux lorsqu'une source de chaleur y est générée (réaction exothermique qui se déclenche lors d'un stockage par exemple).

La modélisation qui accompagnera ce travail sera alors rendue plus performante par l'obtention de corrélations expérimentales qui décrivent les variations de la conductivité thermique avec la température.

Cette synthèse bibliographique propose en premier lieu un rappel théorique rapide sur les équations caractérisant le transfert de chaleur par conduction, avant de citer les principales méthodes de mesure possibles.

II.1. Rappels théoriques sur le transfert de chaleur

Soit un volume solide V , délimité par une surface fermée S .

En présence d'une source de chaleur d'intensité q_v par unité de volume, constante, et dans le cas d'un régime transitoire, l'élément de volume dV est caractérisé par le bilan thermique suivant, si l'on suppose que le transfert se fait par conduction seule.

$$\begin{array}{rcccl}
 q_v \cdot dV & = & \text{div} \vec{\varphi} \cdot dV & + & \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dV & \text{(II.1)} \\
 \text{production de} & & \text{chaleur transmise par} & & \text{accumulation} & \\
 \text{chaleur} & & \text{conduction} & & &
 \end{array}$$

La densité de flux de chaleur φ est reliée au gradient de température par la loi de Fourier

$$\vec{\varphi} = -\lambda \cdot \text{grad} T \quad \text{(II.2)}$$

Si λ, ρ et c_p sont supposés constants sur l'élément de volume (cela revient à considérer que ces grandeurs sont localement indépendantes de la température), il est possible d'écrire :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \nabla^2 T + q_v \quad \text{(II.3)}$$

Le rapport $a = \lambda / \rho c_p$ définit la diffusivité thermique. Cela conduit à l'équation :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot (\nabla^2 T + \frac{q_v}{\lambda}) \quad \text{(II.4)}$$

Cette équation caractérise donc le transfert de chaleur par conduction au sein du solide. Elle permet d'accéder, après résolution, au profil de température en tout point du volume si la conductivité et la diffusivité thermiques sont connues.

Réciproquement, la mesure d'une ou plusieurs températures locales (thermocouples, sondes, ...) ou de flux de chaleur au cours du temps permet dans certains cas de géométrie simple, et après résolution du bilan thermique (II.4), d'identifier les valeurs de λ et/ou a :

C'est le principe de toutes les méthodes de mesure présentées dans ce qui suit.

II.2. Les techniques de mesure de la conductivité thermique applicables aux solides divisés

En pratique, le principe de ces méthodes consiste généralement à appliquer une perturbation thermique à un échantillon initialement à l'équilibre thermique. La réponse du système (échantillon + source) à cette perturbation est mesurée, sous la forme d'un flux de chaleur ou d'une température, pour en déduire λ (et/ou α). Aussi la nature de la source à l'origine de la perturbation thermique est-elle l'un des paramètres qui permet de classer les différentes techniques de mesure de conductivité. On distingue ainsi :

Les **méthodes électrothermiques** où des résistances électriques constituent la source de chaleur, par effet Joule. Ces méthodes sont les plus anciennes, et présentent l'avantage d'être simples et peu onéreuses.

Les **méthodes photo-thermiques** (méthode Flash) où l'échantillon est chauffé par l'absorption de photons, et la **méthode photo-acoustique**, où la radiation électromagnétique incidente est transformée en chaleur par effet photo-acoustique.

La synthèse bibliographique présentée dans ce qui suit concerne essentiellement les méthodes de mesure applicables aux solides divisés.

II.2.1 Les méthodes électrothermiques

II.2.1.1 Principe de la mesure

Lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur métallique, sa température va augmenter, du fait de la chaleur qui est dissipée par effet Joule. Si, en outre, ce conducteur est entouré d'un matériau solide, sa **température** va dépendre, entre autres, de la **conductivité thermique du matériau** en question. Ces deux grandeurs sont directement liées par une relation obtenue en résolvant l'équation (II.3) à l'aide des conditions aux limites adéquates. La connaissance de l'évolution expérimentale de la température du fil et de la puissance dissipée par effet Joule dans le fil permet alors de déterminer λ .

II.2.1.2 Les méthodes de mesure

Elles se divisent en deux catégories : les méthodes en régime stationnaire, et celles en régime transitoire. Dans le premier cas, la source est maintenue à une température constante T_0 , alors que dans le second cas, le "flux de chaleur" est créé à l'instant $t = 0$ de début de manipulation, sous forme d'une impulsion très brève (type dirac), d'une fonction échelon de tension ou de courant continu, ou d'une tension sinusoïdale.

II.2.1.3 Régime stationnaire

Parmi les méthodes électrothermiques, les plus anciennes utilisent un régime stationnaire. Pour l'application à des solides, on peut citer la méthode de la plaque chaude gardée, celle du fluxmètre, et des cylindres coaxiaux^[10]. Les deux premières s'appliquent plutôt à des échantillons sous forme d'éprouvettes cylindriques ou parallélépipédiques. Pour les matériaux en grains, la méthode du fil chaud en régime permanent peut convenir.

II.2.1.3.1 Méthode du fil chaud

Hypothèses de départ

Healy et ses collaborateurs^[17] ont écrit qu'une cellule de conductivité à fil chaud, si elle est bien construite, est très bien décrite par le plus simple des modèles mathématiques comportant :

- Une source **linéique infinie** de flux constant q_L par unité de longueur appliquée sous la forme d'un échelon au temps $t = 0$.
- La source linéaire perd de la chaleur **radialement** par **conduction seule** dans un **milieu semi-infini** et **incompressible** de masse volumique constante ρ , de conductivité thermique λ , et de capacité calorifique massique c_p .

Ces hypothèses sont aussi applicables dans le cas d'un ruban chaud, moyennant les modifications géométriques correspondantes dues à la nouvelle symétrie.

Description de la méthode

Elle consiste en un fil métallique chauffant, situé dans l'axe d'une cellule remplie de l'échantillon de poudre (figure II.1). Le fil de rayon r_0 est maintenu à une température constante T_0 grâce à un chauffage électrique qui apporte un flux thermique q_L par unité de longueur. La cellule est entourée d'une double enveloppe maintenue à la température T_1 .

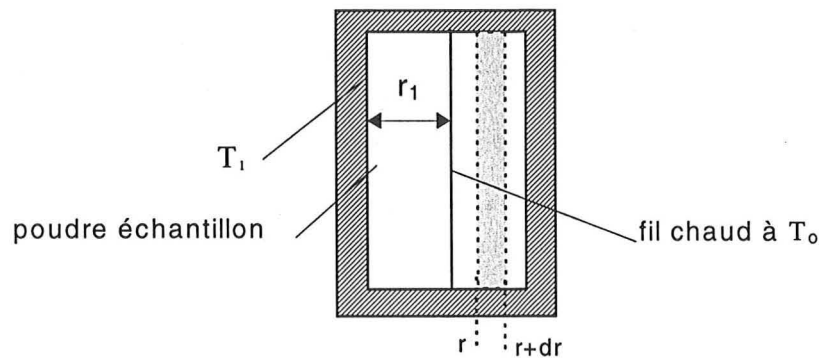


figure II.1 Schématisation d'une cellule de mesure utilisant la méthode du fil chaud en régime stationnaire

Aux volumes différentiels cylindriques de solide compris entre les rayons r et $r+dr$ ($r_0 < r < r_1$), le bilan thermique (II.4) peut être appliqué, sachant que :

- le régime est stationnaire : $\Rightarrow \frac{dT}{dt} = 0$

- le terme source est nul dans chacun des volumes différentiels $\Rightarrow q_v = 0$

L'équation (II.4) prend alors la forme de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 T = 0 \quad (\text{II.5})$$

et peut s'écrire dans le cas d'un système à symétrie cylindrique :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{II.6})$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- continuité en température en $r = r_1$:

$$T(r_1) = T_1 \quad (\text{II.7})$$

- égalité des densités de flux de chaleur en $r = r_0$:

$$-\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{q}{2 \pi r_0 \ell} = \frac{q_L}{2 \pi r_0} \quad (\text{II.8})$$

La résolution de l'équation (II.6) à l'aide des conditions aux limites permet d'obtenir l'expression suivante définissant la température au rayon r :

$$T(r) = \frac{q_L}{2 \pi \lambda} \ln\left(\frac{r_1}{r}\right) + T_1 \quad (\text{II.9})$$

qui, appliquée en $r = r_0$ permet d'extraire la valeur de la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{q_L}{2 \pi (T_0 - T_1)} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right) \quad (\text{II.10})$$

Les principaux inconvénients de cette méthode sont la durée d'établissement du régime stationnaire (notamment pour les solides non conducteurs), et la nécessité d'un système parfaitement symétrique (difficile à obtenir car le fil n'est jamais vraiment tendu) pour obtenir des valeurs de λ avec une bonne précision

II.2.1.4 Régime transitoire

Dans ce cas, l'équation de chaleur fait intervenir à la fois la conductivité et la diffusivité thermiques du matériau. Dans la majorité des cas, l'instrument de mesure de la température est une sonde, un fil, ou un ruban métallique. Dans ce qui suit, les méthodes électrothermiques utilisant un chauffage périodique ne seront pas traitées.

II.2.1.4.1 Source sonde

Bruijn et ses collaborateurs^[18], ont utilisé une sonde pour mesurer la conductivité d'empilements de grains, en régime transitoire. Cette sonde consiste en un long fil chauffant de faible diamètre muni d'une gaine, et en un thermocouple, tous deux placés dans un tube d'acier inoxydable.

D'après Bruijn, parmi les auteurs ayant réalisé des mesures avec une sonde sur des matériaux de faibles conductivités, plusieurs ont utilisé le modèle dit de la source parfaitement linéaire pour l'analyse de la courbe de température en fonction du temps. Ce modèle est développé par la suite dans la description de la méthode du fil chaud.

Bruijn propose quant à lui un modèle amélioré prenant en compte la résistance de contact entre la sonde et les grains. Le modèle n'est pas explicité ici du fait de l'analogie de cette méthode et de celle du fil chaud qui est développée en détail au *Chapitre III*. Cependant, l'utilisation d'une sonde perturbe plus le milieu poreux qu'un fil, sans améliorer la précision des mesures qui est estimée à 10-20 % par ses auteurs.

II.2.1.4.2 Source ruban chaud

La méthode du ruban chaud en régime transitoire, mise au point par Gustafsson^[19], a déjà été utilisée pour mesurer des conductivités thermiques de poudres par Saxena et coll.^[20]. Cette méthode utilise un fin ruban plan métallique (*figure II.2*) placé à l'intérieur de l'échantillon, et qui est à la fois une source plane de chaleur et un capteur de variations de température. Un courant électrique d'intensité constante est généré dans le ruban, produisant une augmentation de température qui va modifier la valeur de la résistance électrique du ruban. Ces variations sont quantifiables par la mesure de différences de potentiel entre les extrémités du ruban, et permettent de calculer la conductivité thermique de l'échantillon par la méthode présentée ici.

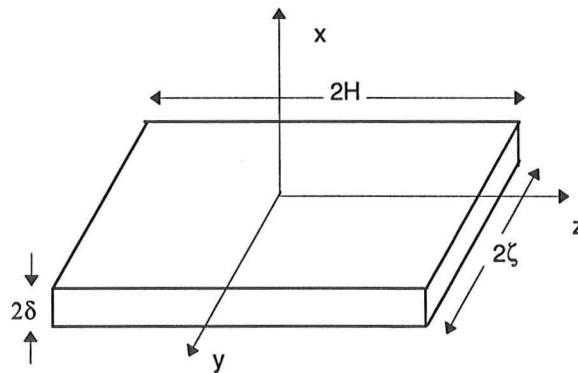


figure II.2 : Schématisation du ruban chaud

Le point de départ de l'exploitation des mesures expérimentales de température est l'équation (II.11) donnée par Carslaw et Jaeger^[21]. Cette relation définit la température T à l'instant t en tout point (x, y, z) d'un matériau isotropique, lorsqu'une quantité de chaleur $\tilde{q} \rho c_p$ est générée à l'instant t' au point (x', y', z') . \tilde{q} est ici la "force" de la source ponctuelle, c'est à dire la température atteinte par une unité de volume du fait de la quantité de chaleur cédée.

$$T(x, y, z) = \frac{\tilde{q}}{8 \pi a(t-t')^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4 a(t-t')}\right) \quad (\text{II.11})$$

Plusieurs calculs et hypothèses ($2\delta \rightarrow 0$, distribution de sources linéaire dans le plan y-z) permettent d'obtenir l'expression de la différence de température en un point du plan médian ($x = \delta$), au voisinage de $z = 0$, entre les temps t et $t = 0$:

$$T(y, t) - T_0 = \frac{1}{4 a \sqrt{\pi}} \int_0^{2\sqrt{at}} \tilde{q} \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{y-\zeta}{\sigma}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{y+\zeta}{\sigma}\right) \right] \cdot d\sigma \quad (\text{II.12})$$

où

$$\sigma^2 = 4 a(t-t')$$

$$\operatorname{erfc}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} \exp(-v^2) \cdot dv$$

L'augmentation moyenne de température sur tout le ruban suivant la direction y s'écrit :

$$\overline{\Delta T}(t) = \frac{1}{2 \zeta} \cdot \int_{-\zeta}^{\zeta} (T(y, t) - T_0) \cdot dy \quad (\text{II.13})$$

$\overline{\Delta T}$ est reliée à la résistance électrique R du ruban par une corrélation de la forme:

$$R = R_0 (1 + \alpha \cdot \overline{\Delta T}(t)) \quad (\text{II.14})$$

α étant le coefficient de résistivité thermique, K^{-1}

R et R_0 étant les résistances électriques du ruban respectivement à l'instant t et à l'équilibre initial, Ω

La combinaison des équations (II.12), (II.13), (II.14), permet d'écrire :

$$U - U_0 = (R - R_0) \cdot I = \frac{\alpha I U_0^2}{4 H \lambda \sqrt{\pi}} \cdot f(\hat{t}) \quad (\text{II.15})$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} f(\hat{\tau}) = \hat{\tau} \operatorname{erf}(\hat{\tau}^{-1}) - \frac{1}{2} \hat{\tau}^2 \pi^{-1/2} \cdot [1 - \exp(-\hat{\tau}^{-2})] - \frac{1}{2} \pi^{-1/2} \cdot [\operatorname{Ei}(-\hat{\tau}^{-2})] \\ \hat{\tau} = \frac{\sqrt{a t}}{\zeta} \\ \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-v^2) \cdot dv \\ -\operatorname{Ei}(-u) = \int_u^{+\infty} \frac{\exp(-v)}{v} \cdot dv \end{array} \right.$$

U et U_0 étant les différences de potentiel respectives aux bornes du ruban à t et $t = 0$.

L'équation (II.15) permet de déterminer la conductivité thermique de l'échantillon en traçant :

$U - U_0$ en fonction de $t^{1/2}$: relation linéaire si $\hat{\tau} \gg 1$

$U - U_0$ en fonction de $\ln(t)$: relation linéaire si $\hat{\tau} \ll 1$

$U - U_0$ en fonction de $f(\hat{\tau})$: relation linéaire dans tous les autres cas, à condition

de déterminer par itération le rapport $\frac{\sqrt{a}}{\zeta}$.

Les inconvénients de cette méthode résident dans le grand nombre d'hypothèses simplificatrices (courant parfaitement réparti dans le ruban, épaisseur du ruban négligée, ...). En outre, la géométrie du système est mal adaptée pour reproduire le transfert thermique dans un silo de stockage cylindrique.

II.2.1.4.3 Source fil chaud

La plus ancienne de ces méthodes électrothermiques est celle du fil chaud en régime transitoire, qui a été très largement utilisée et plusieurs fois améliorée (Morrow^[22], Nagasaka et Nagashima^[23]). Certains auteurs ont aussi élargi cette manipulation à des mesures de diffusivité thermiques (West & Fountain^[24], Nagasaka & Nagashima^[23]), ou de capacités thermiques (Sandberg & Anderson^[25]).

Suivant les articles, la mesure de température diffère à la fois par son emplacement, et par la technique de mesure. Ainsi, la méthode proposée par Haupin^[26], utilise un thermocouple à la fois pour chauffer et pour mesurer la température (cf figure II.3(a)):

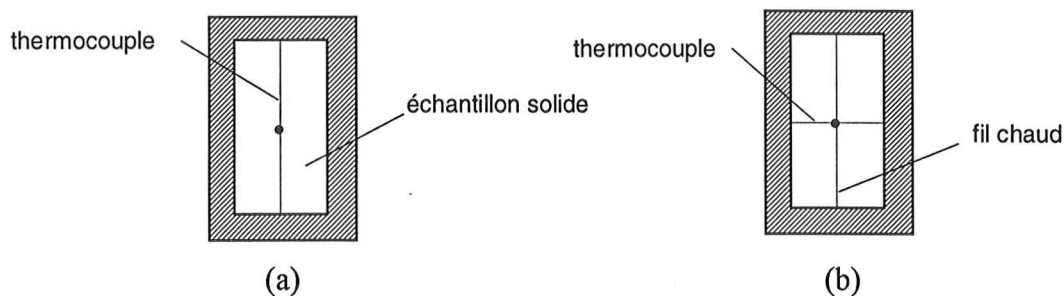


figure II.3 : Dispositifs utilisant une source fil chaud

Ce système a le désavantage de ne pas fournir une puissance de chaleur identique dans les deux parties du fil, vu qu'elles sont constituées de matériaux différents. Mittenbühler^[27], a mis au point la méthode dite du fil chaud croisillon qui croise un fil de platine et un thermocouple à la soudure centrale du thermocouple (figure II.3 (b)).

Ces deux méthodes présentent le gros inconvénient de ne permettre qu'une mesure ponctuelle de température (à la soudure du thermocouple), donc à ne prendre en compte qu'un phénomène local. En outre, dans la méthode du fil chaud croisillon, la mesure est réalisée juste à la surépaisseur du fil à l'endroit du croisement.

Une autre méthode citée par Cabannes^[28], fait intervenir un thermocouple placé à un rayon r_t de l'axe central où passe le fil chaud, et parallèle à ce dernier (figure II.4).

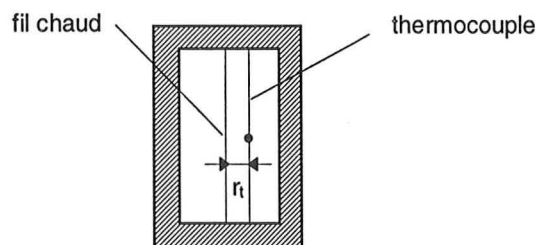


figure II.4 : Schématisation de la méthode du fil chaud parallèle

Cette méthode conduit également à une mesure ponctuelle de température, mais présente l'avantage par rapport aux deux précédentes de fournir une puissance homogène tout le long du fil, et de ne pas présenter de discontinuité à l'emplacement de la mesure. Néanmoins, la condition la plus restrictive à satisfaire est le parallélisme du fil chaud et du thermocouple, afin de respecter la symétrie de l'ensemble. Cette condition est difficile à réaliser, d'autant qu'en chauffant, les fils ont tendance à se dilater et donc à se déformer.

Dans un article publié en 1981, Nagasaka et Nagashima^[23] proposent une méthode incluant le fil chaud dans un pont de Wheatstone initialement équilibré. Les deux auteurs étudient les variations de la résistance entre deux points A et B du fil chaud, quantifiables à partir du déséquilibre du pont. Ces deux points sont situés en retrait des deux extrémités du fil, afin de limiter les effets de bout sur la mesure (figure II.5). Ce principe a également été retenu par John et Hensel^[29] avec lequel ils ont effectué des mesures de conductivités thermiques effectives de poudres. Cependant, cela nécessite un étalonnage préalable pour déterminer la relation **linéaire** (la température de travail est au-dessus de celle de Debye), entre la résistance d'une longueur connue d'un fil métallique et sa température.

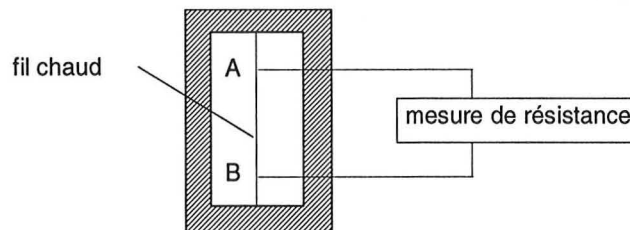


figure II.5 : Dispositif utilisant un fil métallique comme source de chaleur et pour mesurer la température en retrait des extrémités

Le principe de mesure, à savoir déterminer la température par des mesures de résistance électrique aux bornes du fil chaud, est celui que nous avons retenu. De plus amples détails sur la manipulation sont reportés au (Chapitre III § 2.2).

II.2.2 Les méthodes photo-thermique et photo-acoustique

II.2.2.1 La méthode photo-thermique

La méthode flash, mise au point par Parker^[30] en 1961, est de loin la plus utilisée de cette catégorie. Le principe de la méthode consiste à appliquer une perturbation thermique, plus ou moins localisée dans le temps et dans l'espace (bref flux de chaleur fourni par un tube à éclats, un laser, ...) sur la face avant de l'échantillon solide, et à relever sur la face arrière, l'évolution de la température en fonction du temps. On établit ainsi un thermogramme, dont l'analyse théorique permet de déduire la diffusivité thermique de l'échantillon.

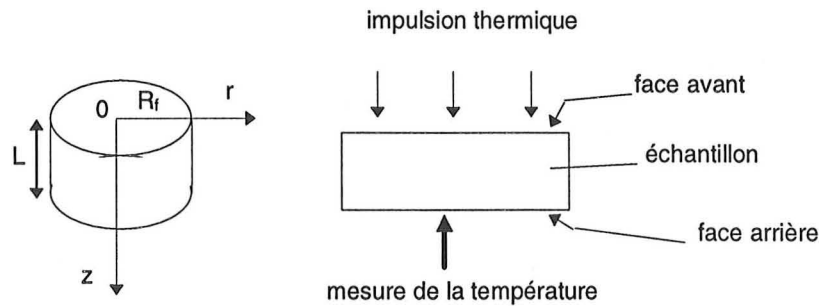


figure II.6 : Dispositif de mesure par la méthode Flash

Le premier modèle d'exploitation des thermogrammes est dû à Parker. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- l'énergie thermique de l'impulsion est instantanée et uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon. La densité surfacique correspondante est notée q_s
- l'échantillon solide est homogène, isotrope et opaque
- les caractéristiques thermophysiques de l'échantillon sont indépendantes de la température dans les conditions de l'expérience
- les pertes thermiques sont nulles sur toutes les faces.

La résolution de l'équation de chaleur (par transformation de Laplace) conduit à :

$$T(L, t) = T_m \cdot \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(\frac{-n^2 \cdot \pi^2 \cdot a \cdot t}{L^2}\right) \right] \quad (\text{II.16})$$

où T_m est la valeur maximale de la température atteinte par la face arrière.

Parker propose de calculer a en déterminant, à partir du thermogramme expérimental, le temps $t_{1/2}$, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la température de la face arrière soit égale à $T_m/2$. L'équation (II.16) appliquée à $t = t_{1/2}$ permet de déduire directement la diffusivité thermique suivant :

$$a = 0,139 \cdot \frac{L^2}{t_{1/2}}$$

Cette méthode présente le grand avantage d'être très rapide, tant au niveau de la mesure que de l'exploitation. Cependant, les hypothèses utilisées lors de l'exploitation étant peu vraisemblables, Degiovanni^[31] a proposé un second modèle qui intègre les pertes thermiques par convection et rayonnement sur toutes les faces de l'échantillon, sans qu'il

soit nécessaire d'en connaître les valeurs. C'est celui que nous avons utilisé pour exploiter les mesures expérimentales de diffusivités thermiques effectuées au *Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée*. (cf Chapitre IV §3.2.1).

Modèle de DEGIOVANNI

A partir du bilan thermique en coordonnées cylindriques suivant les directions r et z :

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

et des conditions aux limites traduisant les échanges thermiques à la paroi par convection naturelle et rayonnement, Degiovanni a déduit une nouvelle expression de la température sur la face arrière :

$$T(L, r, t) = \sum_n \sum_p A_{np} \cdot J_0 \left(w_p \cdot \frac{r}{R_f} \right) \cdot G_n(L) \cdot \exp \left(-a \cdot \left[\frac{w_p^2}{R_f^2} + \frac{U_n^2}{L^2} \right] \cdot t \right)$$

où $G_n(z) = \cos(U_n) \cdot \frac{z}{L} + \frac{h_o \cdot L}{\lambda \cdot U_n} \cdot \sin(U_n) \cdot \frac{z}{L}$

U_n est solution de : $\operatorname{tg}(U) = \frac{(h_o + h_L) \cdot L}{\lambda} \cdot \frac{U}{U^2 - \frac{h_o \cdot h_L \cdot L^2}{\lambda^2}}$

w_p est solution de : $w \cdot J_1(w) = \frac{h_R}{\lambda} \cdot R_f \cdot J_0(w)$

et A_{np} est défini par :

$$A_{np} = \frac{(4q_s / \rho c_p L)}{1 + \left(\frac{h_o L}{\lambda \cdot U_n} \right)^2 + \frac{\sin(U_n) \cdot \cos(U_n)}{U_n} \cdot \left[1 - \left(\frac{h_o L}{\lambda \cdot U_n} \right)^2 \right] + \left(\frac{2h_o L}{\lambda \cdot U_n} \right) \cdot \frac{\sin^2(U_n)}{U_n} \cdot \frac{J_1(w_p)}{w_p \cdot [J_0^2(w_p) + J_1^2(w_p)]}}$$

h_o , h_L et h_R sont les coefficients d'échange thermiques respectivement en $z = 0$, $z = L$ et $r = R_f$

J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce et d'ordres respectifs 0 et 1 (cf Annexe III.1)

q_s est l'intensité de source par unité de surface

La détermination de a se fait à partir des temps $t_{5/6}$ et $t_{2/3}$ qui sont reliés à la diffusivité thermique par l'équation :

$$a = \frac{L^2}{t_{5/6}} \cdot \left[-1,2125 \cdot \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 1,12439 \right]$$

Notons qu'ici la valeur de la diffusivité est obtenue directement à partir du thermogramme, contrairement aux exploitations expérimentales de la méthode du fil chaud. En effet, dans ce cas, la détermination de la grandeur recherchée repose sur l'identification du thermogramme expérimental avec un modèle.

En 1972, Géry et ses collaborateurs^[32], ont eux aussi appliqué cette méthode aux solides divisés. Le milieu granulaire est placé entre deux plaque-support métalliques, maintenues par deux blocs de serrage, comme le montre la figure II.7.

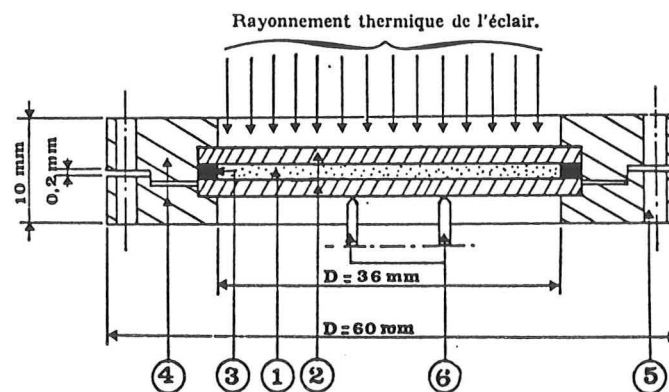


Fig. 1. — Porte-échantillon.

1, milieu granulaire; 2, plaques-support; 3, tore en caoutchouc; 4, blocs de serrage; 5, vis de serrage; 6, détecteurs de température.

figure II.7 : Dispositif de mesure (extrait de la référence^[32])

A partir du thermogramme réalisé sur la face inférieure, les auteurs déterminent la conductivité et la diffusivité thermiques apparentes de l'échantillon. Cette détermination repose cette fois sur le temps t_1 déduit d'une construction graphique à partir du maximum et du point d'inflexion du thermogramme (figure II.8).

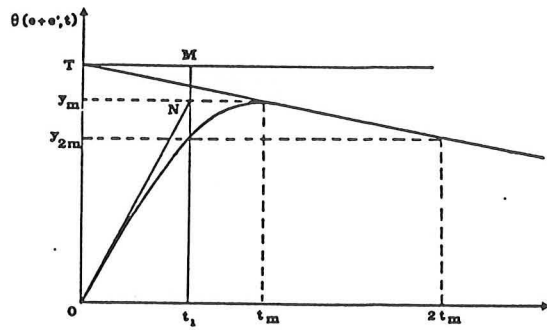


Fig. 3

t_m est l'abscisse du maximum, y_m son ordonnée. $2t_m$ est l'abscisse du point d'inflexion, y_{2m} son ordonnée. t_1 est l'abscisse de l'intersection de la tangente à l'origine avec la parallèle à l'axe des temps passant par le maximum. MN est obtenu en traçant la tangente au point d'inflexion, qui coupe l'axe des températures en T. En T, on trace la parallèle à l'axe des temps. MN est le segment découpé sur ces deux droites par la droite d'équation $t = t_1$.

figure II.8 Thermogramme expérimental (extrait de la référence^[32])

La conductivité λ est alors calculée par :

$$\lambda = \zeta \cdot e \cdot A$$

où A est fonction des caractéristiques des plaques support (matériau, dimension), et e représente la demi-épaisseur du milieu poreux. La diffusivité thermique est déterminée par l'équation ci-dessous :

$$a = \frac{\zeta - 3\beta}{3\beta} \zeta e^2$$

avec
$$\zeta = \frac{y_{2m} + [y_{2m}^2 + 4 \cdot MN \cdot y_m]^{1/2}}{2 \cdot y_m \cdot t_1} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{y_{2m} - [y_{2m}^2 - 4 \cdot MN \cdot y_m]^{1/2}}{2 \cdot y_m \cdot t_1}$$

Les points M et N et les variables y_{2m} et t_1 sont définis sur la figure II.8.

D'après les auteurs, les valeurs de conductivité apparente obtenues sont en accord avec celles résultant d'autres méthodes expérimentales.

Ces méthodes photo-thermiques, très répandues de nos jours, ont montré leur efficacité et une bonne concordance de résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes. Elles présentent en outre l'avantage d'une mesure rapide. Cependant, du fait des hypothèses appliquées pour l'exploitation (flux de chaleur uniformément réparti sur la face avant,...), elles restent limitées à des mesures de conductivité et de diffusivité sur de petits échantillons.

II.2.2.2 La méthode photo-acoustique

Lorsqu'un solide est soumis à une radiation électromagnétique périodique, il y a conversion de la radiation absorbée en chaleur (par des phénomènes de désexcitation non radiatifs) : c'est l'effet photo-acoustique. La surface de l'échantillon est donc le siège d'une alternance réchauffement - refroidissement, et une couche de gaz attenante au solide va générer des ondes de pression acoustiques dans une chambre close. Ces signaux acoustiques sont détectés par un microphone, et leur intensité est directement proportionnelle à l'amplitude de la vibration périodique de la couche de gaz entourant la surface de l'échantillon. Rejab et coll.^[33] ont appliqué cette méthode suivant le montage de la (figure II.9)

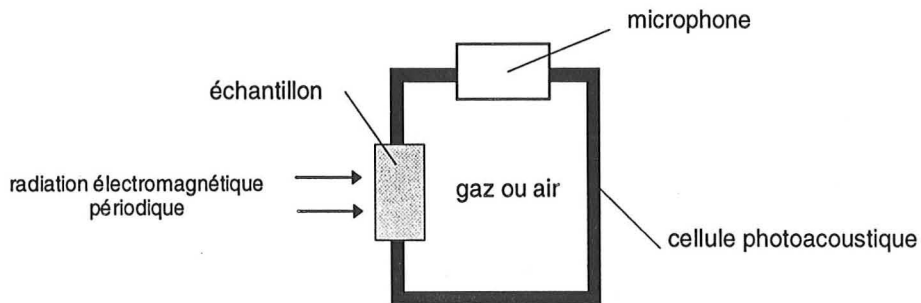


figure II.9 : Dispositif expérimental utilisé pour la méthode photo-acoustique

L'expression générale de la fonction de distribution de température dans l'échantillon après absorption de la radiation électromagnétique sinusoïdale de fréquence angulaire ω est donnée, moyennant certaines hypothèses (flux de chaleur unidirectionnel, ...) par la relation (II.17) :

$$T = \beta \tilde{I}_0 \cdot \exp(-\alpha x - \xi) \cdot \cos(\omega t - \alpha x - \xi) \quad (\text{II.17})$$

où

- $\alpha =$ coefficient de diffusion thermique = $\sqrt{\frac{\omega}{2a}}$
- $\beta =$ coefficient d'absorption optique
- $\tilde{I}_0 =$ flux de la radiation incidente

$$\varphi = \text{angle de phase entre la radiation incidente et l'onde thermique de l'échantillon} = - \left[\sqrt{\frac{\omega}{2a}} \cdot x + \xi \right] = -\alpha x - \xi$$
$$\xi = \text{déphasage causé par le passage du signal dans le système de mesure}$$

Le tracé de φ en fonction de $\sqrt{\omega}$ donne alors une droite de pente $\frac{x}{\sqrt{2a}}$ (x est l'épaisseur de l'échantillon), qui permet de calculer la diffusivité thermique a du matériau, et d'en déduire le profil de température dans le solide. Comme précédemment, la répartition uniforme de l'onde incidente limite l'utilisation de cette méthode à des échantillons de petites dimensions qui reproduisent mal le comportement d'un empilement cylindrique.

Conclusion

Ce chapitre a permis de répertorier la plupart des méthodes applicables à la mesure de conductivités thermiques de poudres et matériaux en grains. Celle qui a été retenue pour réaliser cette étude est la méthode du fil chaud en régime transitoire, et ce, pour diverses raisons :

- La mesure de température n'est pas ponctuelle, mais résulte d'une moyenne sur toute la longueur du fil.
- Entre les deux points de mesure (à 25 mm des extrémités supérieure et inférieure de la cellule pour notre montage), le système n'est pas perturbé par la présence d'un thermocouple ou par les effets de paroi.
- Le fil chauffant est constitué du même matériau sur toute sa longueur (contrairement au cas où un thermocouple est utilisé comme source de chaleur).
- N'importe quel fil métallique peut être utilisé du moment que la relation $R = f(T)$ qui le caractérise est connue. Le critère de sélection est bien entendu d'avoir la plus grande sensibilité du matériau vis à vis de la température.
- Un avantage non négligeable est que cette méthode est peu onéreuse, et surtout assez simple à mettre en oeuvre tout en permettant une grande précision dans les mesures si certaines précautions sont prises (se reporter à la description et exploitation de la manipulation (*Chapitre IV, § 1*)).
- C'est la mieux adaptée aux matériaux en grains et en poudres dans le cas étudié, car elle permet, en utilisant une cellule de mesure transparente, de contrôler l'homogénéité et le tassement de l'empilement.
- L'utilisation d'une cellule cylindrique est la meilleure façon de reproduire, à échelle réduite, le comportement thermique d'un silo de stockage.

CHAPITRE III

LA METHODE DU FIL CHAUD EN REGIME TRANSITOIRE

Introduction

La méthode du fil chaud en régime transitoire est donc celle qui a été retenue pour les mesures expérimentales de conductivités thermiques effectives. Afin d'utiliser au mieux la méthode du fil chaud en régime transitoire, il a fallu considérer les impératifs et les limites suivantes :

- les soudures au niveau des points A et B génèrent une accumulation de chaleur, et doivent donc être les plus fines possibles.
- du fait de son faible diamètre, le fil est fragile et a dû être remplacé plusieurs fois au cours de ce travail, ce qui imposait de refaire l'étalonnage correspondant.
- les variations de la résistance électrique du fil avec la température sont de l'ordre du dixième d'Ohm, ce qui nécessite une amplification du signal, donc du bruit.

Ce chapitre est donc destiné à une description détaillée du dispositif expérimental pour lequel nous avons tenté de minimiser les effets des limites de la méthode énumérées précédemment. Une seconde partie est consacrée à la présentation de la méthode d'exploitation des mesures expérimentales, par identification à deux modèles. Le premier, qui sera désigné par "modèle idéal" est couramment utilisé dans la littérature, alors que le second, plus complet sera qualifié de "modèle réel". Tous deux seront utiles à la compréhension du *chapitre IV* où il sera discuté de la fiabilité de ces deux modèles pour l'exploitation des acquisitions expérimentales.

III.1. Dispositif expérimental

III.1.1 La cellule de mesure

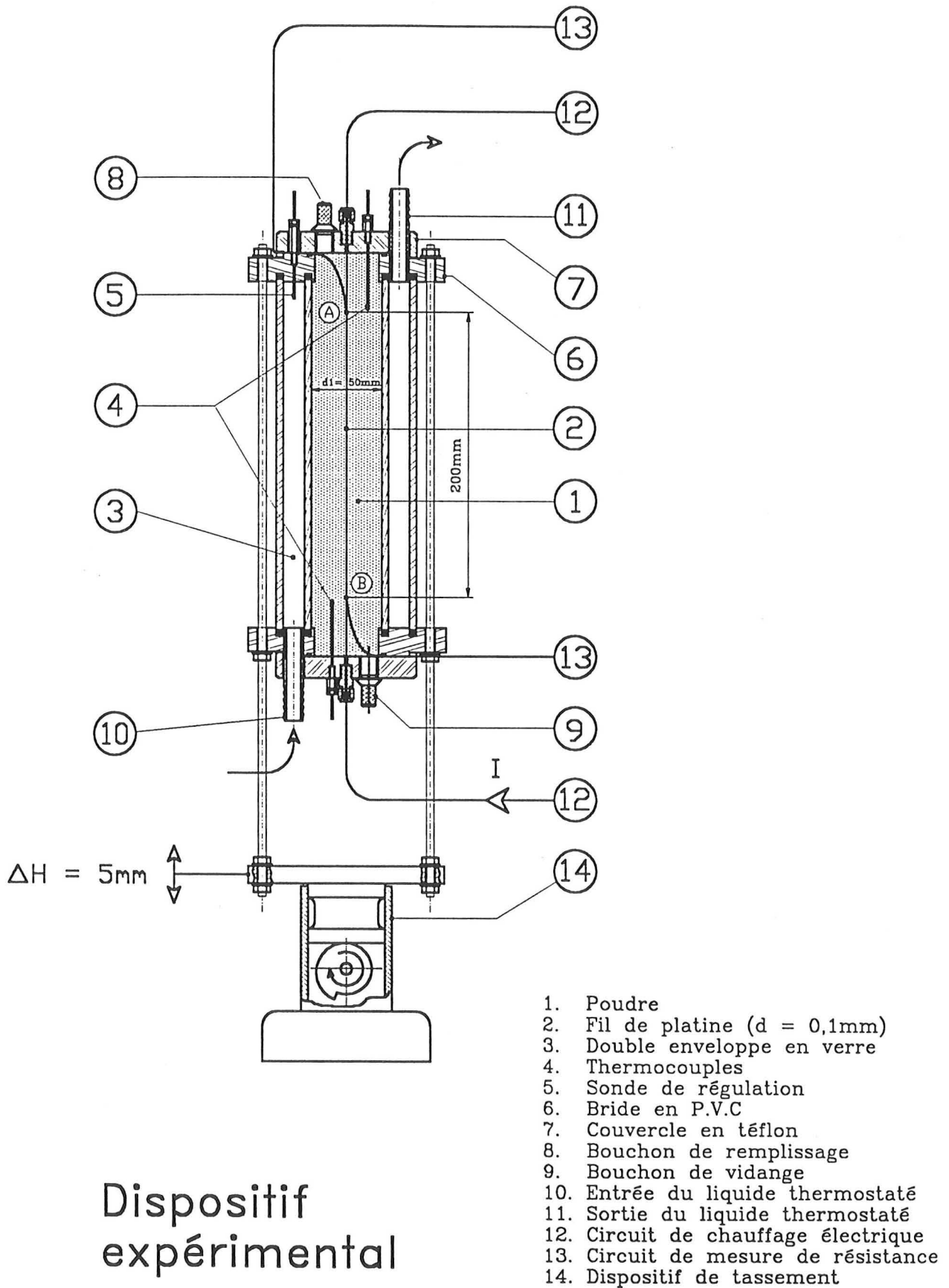
La cellule de mesure consiste en deux cylindres coaxiaux construits en verre (d'épaisseur 5 mm), afin de contrôler par transparence la bonne répartition du solide, et de visualiser le tassement des poudres échantillon (*figure III.1*). Le cylindre intérieur est défini par un diamètre intérieur $d_1 = 50$ mm, et une hauteur $H = 250$ mm.

La double enveloppe (3) , permet de maintenir une température constante à la paroi par circulation d'eau thermostatée. La régulation du bain est "externe", c'est-à-dire qu'elle se fait prioritairement sur la sonde (5) introduite dans la double paroi, ce qui permet de s'affranchir des pertes thermiques dans les tuyaux de recirculation.

Les brides (6) aux extrémités supérieure et inférieure de la cellule sont en PVC. Un premier montage utilisait des brides en bakélite afin d'isoler au mieux le système thermiquement, mais celles-ci ont été déformées par l'eau de la double enveloppe.

Le fil de platine (2) de diamètre $d_0 = 0,1$ mm, qui est situé dans l'axe du cylindre intérieur, est retendu après son montage par ajout d'une masselotte. Les mesures de résistance du fil se font entre deux points de soudure A et B (*cf figure III.1*), situés à 25 mm de chacune des extrémités supérieure et inférieure de la cellule. Ce sont des soudures par point platine-platine, qui ont été réalisées au Laboratoire d'Energie et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA). De ce fait, l'accumulation de chaleur générée par des soudures "classiques" est évitée.

Deux thermocouples (4) sont insérés dans le milieu poreux (à 10 et 15 mm du fil), afin de mesurer la température dans l'échantillon, et de vérifier l'établissement de l'équilibre thermique avant de débiter l'expérience (*cf § IV.1*). Ils sont disposés de façon à ne pas perturber le transfert de chaleur dans la zone cylindrique délimitée par les points A et B.



Dispositif expérimental

figure III.1 Représentation schématique de la cellule de mesure

III.1.2 Le circuit électronique de mesure

III.1.2.1 Circuit imprimé

Le circuit imprimé comprend :

- Une alimentation en courant, délivrant en continu un courant très faible i (≈ 1 mA), qui va permettre de mesurer la résistance R_0 aux temps précédant le début de la manipulation. Sur commande manuelle, cette alimentation délivre des intensités I comprises entre 100 et 900 mA utilisées pour les expériences.
- Un système d'amplification qui amplifie le signal délivrant la tension U_{AB} aux bornes du fil. Les gains correspondants sont de l'ordre de 100 lorsque le courant faible i circule dans le circuit, et de l'ordre de 1,5 pour le courant de chauffage I .

III.1.2.2 Système d'acquisition

Le système d'acquisition utilise une carte Entrée/Sortie (E/S) de type ICL 7109 qui assure la connexion entre le circuit imprimé décrit ci-dessus, et l'ordinateur de type PC (486 DX2 66). Cette seconde carte intègre, entre autres, un convertisseur Analogique/Numérique (A/N) et un convertisseur N/A à "12 bits + signe" chacun. En amont de l'entrée du convertisseur A/N, un multiplexeur analogique a été intercalé de telle sorte que l'on dispose sur la carte de 8 entrées analogiques au total. Nous en avons utilisé quatre :

- l'une pour la mesure de U_{AB} lorsque le faible courant circule (étalonnage),
- deux autres sont utilisées pour l'acquisition de U_{AB} et du courant I de chauffage, au cours de l'expérience,
- la dernière de ces entrées est utilisée pour déclencher l'acquisition simultanément au chauffage (le signal d'entrée prend deux valeurs, l'une basse (0V), lorsque le fil ne chauffe pas, et l'autre élevée (4,096V), dès que le chauffage est déclenché manuellement).

La fréquence d'acquisition est d'environ 2 à 3 enregistrements par seconde. Au départ, cette fréquence était plus élevée, mais nous nous sommes rendus compte que cela provoquait des interférences entre les deux signaux d'entrée (courant I et tension U_{AB}).

Au niveau du PC, un logiciel d'acquisition Testpoint, permet de commander l'acquisition et la sauvegarde des données.

III.2. Exploitation classique par le modèle idéal

Comme cela a été dit précédemment (*Chapitre II, § 2*), l'identification de λ par mesure d'une température en fonction du temps (ici la température moyenne sur le fil), suppose d'établir un modèle décrivant l'expérience, afin de relier les variables λ et $T(t)$, et de déduire l'une connaissant la valeur de l'autre.

Les hypothèses communes aux deux modèles proposés dans ce qui suit sont :

- Le milieu poreux est homogène et isotrope
- Les propriétés thermophysiques sont considérées comme constantes au cours de la mesure.

III.2.1 Présentation du modèle idéal

Le premier modèle utilisé à cet effet, et que nous désignerons par "modèle idéal", est le plus répandu dans la littérature, du fait de sa simplicité d'application. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- Le transfert de chaleur se fait exclusivement dans la direction radiale.
- Le fil est assimilé à une source linéique, ce qui revient à négliger son épaisseur et ses propriétés thermiques (résistance et capacité).
- Le système présente une symétrie cylindrique de géométrie infinie dans la direction radiale
- Le contact fil - grains est parfait

III.2.1.1 Résolution analytique du modèle

Compte-tenu des hypothèses énumérées ci-dessus, et en considérant un équilibre thermique initial, le système expérimental peut être caractérisé du point de vue thermique par les équations suivantes :

$$\forall r > 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{III.1})$$

l'épaisseur du fil étant négligée, la condition limite en $r = r_0$ ($r_0 \approx 0$) s'écrit :

$$\forall t > 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} r \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) = - \frac{q_L}{2\pi \lambda} \quad (\text{III.2})$$

$$\forall t \leq 0, \forall r, \quad T(r,0) = T_0 \quad (\text{III.3})$$

$$\forall t > 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} T(r,t) = T_0 \quad (\text{III.4})$$

Ce système a été résolu analytiquement par Carslaw et Jaeger^[21] en utilisant la transformation de Laplace suivant la variable de temps t.

Afin d'alléger les notations, les variables suivantes sont définies :

T' est la différence de température au rayon r entre l'instant t et l'instant initial, soit :

$$T'(r,t) = T(r,t) - T(r,0)$$

θ est la transformée de cette différence, soit :

$$\theta = \mathcal{L} (T' (r,t))$$

Le système transformé s'écrit alors :

$$\forall r > 0 \quad p\theta = a \cdot \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \quad (\text{III.1}')$$

$$\forall p \quad \lim_{r \rightarrow 0} r \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = - \frac{q_L}{2\pi \lambda p} \quad (\text{III.2}')$$

$$\forall r, \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \theta (r,p) = 0 \quad (\text{III.3}')$$

$$\forall p \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \theta (r,p) = 0 \quad (\text{III.4}')$$

où p est la variable de Laplace.

L'équation (III.1') peut prendre la forme d'une équation de Bessel modifiée donnée par la

relation (III.5), en posant $\alpha = \kappa \cdot r = \sqrt{\frac{p}{a}} \cdot r$:

$$\alpha^2 \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial \alpha^2} + \alpha \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} - \alpha^2 \cdot \theta = 0 \quad (\text{III.6})$$

dont la solution est de la forme^[34] :

$$\theta (\alpha, p) = C_1 \cdot I_0(\kappa \cdot r) + C_2 \cdot K_0(\kappa \cdot r) \quad (\text{III.7})$$

- C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration à déterminer

- $I_0(z)$ et $K_0(z)$ sont les fonctions de Bessel modifiées respectivement de première et seconde espèce, et d'ordre 0, définies en *Annexe III.1*:

En outre, par définition, $\lim_{r \rightarrow 0} K_0(\kappa r) = +\infty$, ce qui impose nécessairement :

$$C_2 = 0 \quad (III.8)$$

La seconde constante d'intégration est déterminée par l'équation (III.2') combinée aux équations (III.6) et (III.7) :

$$C_1 = -\frac{q_L}{2\pi\lambda r} \cdot \frac{1}{\kappa^2 \cdot I_1(\kappa r)} \quad (III.9)$$

Par transformation inverse de Laplace, l'expression suivante de la température au rayon r est obtenue^[21]:

$$T'(r, t) = T(r, t) - T(r, 0) = \frac{q_L}{4\pi\lambda} \int_{\frac{r^2}{4at}}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (III.10)$$

Si le paramètre c est défini par : $\gamma = \ln c$, où $\gamma = 0,5772156$ est la constante d'Euler, pour un nombre de Fourier $Fo = \frac{a \cdot t}{r^2}$ grand (cf *Annexe III.2*) le profil de température sur le fil ($r = r_0$) s'écrit:

$$T'(r_0, t) = \frac{q_L}{4\pi\lambda} \left(\ln t + \ln \left(\frac{4a}{r_0^2 c} \right) \right) \quad (III.11)$$

Dans le cas, où le rayon du fil est pris en compte la condition aux limites (III.2) est remplacée par :

$$\forall t > 0, r = r_0 \quad -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{q}{2\pi r_0 \ell} = \frac{q_L}{2\pi r_0}$$

La solution générale de l'équation admet alors une expression plus complexe^[21] qui s'écrit :

$$T'(r, t) = \frac{-q_L}{\pi^2 \cdot r_0 \cdot \lambda} \cdot \int_0^{\infty} (1 - e^{-au^2 t}) \cdot \frac{J_0(ur)Y_1(ur_0) - Y_0(ur)J_1(ur_0)}{u^2 (J_1^2(ur_0) + Y_1^2(ur_0))} \cdot du$$

où les fonctions de Bessel J_0 , J_1 , Y_0 et Y_1 sont définies en (*Annexe III.1*). Pour de grands nombres de Fourier, il est possible de retrouver la même expression simplifiée que l'équation (III.10) d'après Hladick^[10].

III.2.1.2 Méthode classique d'exploitation des mesures

L'équation (III.10) permet, si les conditions citées précédemment sont respectées, de déterminer λ à partir des mesures de température sur le fil : il faut pour cela reporter ces mesures en fonction du temps logarithmique et calculer la pente de la courbe correspondante. L'allure classique des courbes expérimentales donnant la température du fil en fonction du temps (thermogramme), est reportée ci-dessous en trait plein :

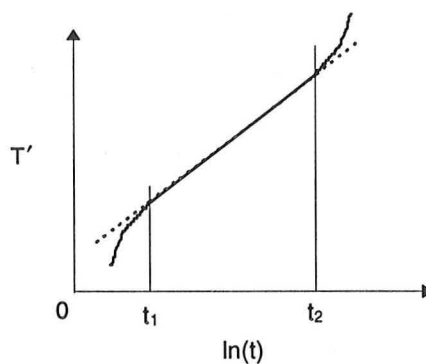


figure III.2 : Allure "classique" du thermogramme expérimental

Généralement, cette courbe n'est linéaire que sur un intervalle de temps $[t_1; t_2]$ sur lequel le thermogramme pourra donc être identifié au modèle idéal. Dans toute la suite de l'étude, $[t_1; t_2]$ désignera de façon plus générale l'intervalle d'exploitation des mesures, c'est-à-dire l'intervalle de temps sur lequel le thermogramme sera identifié au modèle choisi.

Pour $t < t_1$, la non-linéarité de la courbe est due à deux phénomènes :

- la capacité thermique du fil (qui n'est pas prise en compte dans le modèle idéal) retarde le transfert de chaleur du conducteur vers l'échantillon qui l'entoure
- aux faibles valeurs du temps, le nombre de Fourier ne vérifie pas la condition $Fo \gg 1$.

Pour $t > t_2$, ce sont les effets de bord, qui accélèrent ou ralentissent le transfert de chaleur du fait des échanges thermiques aux parois.

Entre t_1 et t_2 , la courbe décrit bien une droite, dont la pente est le rapport $\frac{q_L}{4\pi\lambda}$ d'après l'équation (III.10).

III.2.1.2.1 Détermination de la conductivité thermique λ

La valeur de λ peut être calculée à partir de la pente $\frac{q_L}{4\pi\lambda}$ si q_L est connue. Cependant, au cours de la mesure, la puissance q n'est pas rigoureusement constante, puisque la résistance du fil varie avec sa température. Cette puissance est estimée à partir de la résistance électrique R du fil et de l'intensité I le traversant, soit $q = R(T) \cdot I^2$. A partir des valeurs de R et de I mesurées sur l'intervalle $[t_1; t_2]$, une valeur moyenne de q est calculée. L'intensité moyenne de la source q_L par unité de longueur est facilement déduite par $q_L = \frac{q}{\ell}$, ℓ étant la longueur efficace du fil utilisé

La variable λ représente donc la conductivité thermique effective de l'échantillon, à la température moyenne entre T_1 et T_2 correspondant aux températures sur le fil aux temps respectifs t_1 et t_2 . Cette approximation justifie le fait que la variation de température entre les temps t_1 et t_2 doit être faible, afin que l'hypothèse $\lambda = \text{constante}$ sur cet intervalle ne soit pas absurde.

III.2.1.2.2 Détermination de la diffusivité thermique a

La littérature propose plusieurs méthodes possibles :

- La plus courante utilise la valeur de l'ordonnée à l'origine $\frac{q_L}{4\pi\lambda} \cdot \ln\left(\frac{4a}{r_0^2 c}\right)$ pour calculer a ,

(λ et q_L déterminés par les méthodes exposées auparavant). C'est la méthode la plus simple, mais la plus inexacte puisque, comme déjà indiqué précédemment, la courbe T' en fonction de $\ln(t)$ n'est linéaire qu'entre t_1 et t_2 , et il faut donc extrapoler la valeur de l'ordonnée à l'origine. De plus, l'erreur sur le calcul est accrue du fait de la détermination de λ et a par la même représentation graphique. En outre, pour un solide divisé pour lequel la résistance de contact entre le fil et les grains ne peut être négligée, cette méthode n'est pas applicable (cf Chapitres III et IV).

Une seconde méthode^[23] permet de déterminer simultanément λ et a de façon indépendante : A partir de l'équation (III.10), qui est différenciée comme suit :

$$d(T'(r, t)) = \frac{q_L}{4\pi\lambda} d(\ln t)$$

$$\Leftrightarrow \frac{q_L}{4\pi\lambda} = \frac{d(T')}{d(\ln t)} \quad (\text{III.12})$$

La combinaison de (III.10) et de (III.11) permet d'écrire :

$$a = \frac{r_0^2 c}{4t} \cdot \exp\left(\frac{d(\ln t)}{d(T')} T'\right)$$

Le calcul de cette expression à tout instant, permet d'obtenir une valeur moyenne de la diffusivité sur l'intervalle $[t_1; t_2]$. Cependant, il faut rappeler que le modèle idéal repose sur un certain nombre d'hypothèses. Ainsi, les simulations effectuées au *Chapitre IV* montrent que le terme constant de l'équation (III.10) n'est plus valable dès lors que l'on prend en compte la résistance de contact entre le fil et les grains par exemple.

West et Fountain^[24] proposent une troisième méthode qui impose de mesurer la température en un point du milieu poreux. A partir du thermogramme correspondant, ils déduisent le thermogramme dérivé par rapport au temps (ie dT/dt en fonction de t), puis le temps adimensionnel $t_{1/2}$ pour lequel $(dT/dt) = (dT/dt)_{\max} / 2$. Le calcul de la diffusivité thermique est obtenu par la relation suivante :

$$a = 0,37337 \cdot \frac{r^2}{4t_{1/2}} \text{ avec } t_{1/2} = \frac{0,37337 \cdot q_L}{4\pi e \lambda (dT/dt)_{\max}}$$

r représente ici la distance entre le fil chaud et le thermocouple, et $e = \exp(1)$. La mesure de la distance r constitue la principale source d'erreur de cette méthode, à laquelle il faut ajouter les pertes thermiques puisque la mesure est faite loin du fil, donc nécessite des expériences plus longues. Les auteurs estiment la précision sur la valeur de la diffusivité thermique à 21%.

Aussi, au vu des difficultés à obtenir des valeurs précises de λ et a à partir d'une expérience commune, nos mesures de diffusivité thermique ont été réalisées au *Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée* en utilisant la méthode de l'éclair (cf *Chapitre IV*, §3.2.1).

III.3. Représentation de l'expérience par le modèle réel

Dans la pratique, nous nous sommes rendus compte que la détermination de la conductivité thermique effective par identification au "modèle idéal" ne donnait pas entière satisfaction (cf Chapitre IV §3) du fait de la difficulté à déterminer l'intervalle de temps sur lequel cette identification devait se faire. Afin d'analyser les principales sources de cette imprécision, nous avons adopté un modèle plus complet, désigné par "modèle réel" pour décrire le système expérimental. Celui-ci prend en compte :

- les capacité et résistance thermiques du fil
- la résistance de contact entre le fil et les grains du milieu poreux
- le milieu limité (géométrie finie), en y incluant les transferts thermiques à la paroi latérale de la cellule.

Par contre, le transfert de chaleur y est toujours considéré comme exclusivement radial, et le milieu poreux comme parfaitement homogène. En outre, les propriétés thermophysiques lors de l'exploitation sont toujours considérées comme constantes.

La méthode de résolution analytique retenue pour ce "modèle réel" est celle des quadripôles thermiques qui a été utilisée par Zhang et Degiovanni^{[35],[36]} pour des travaux similaires.

III.3.1 Méthode des quadripôles thermiques : présentation

Elle permet de résoudre les transferts conductifs, unidirectionnels, transitoires dans des systèmes composés d'un ou plusieurs milieux juxtaposés, comportant ou non des sources internes, des contacts imparfaits et des déséquilibres thermiques de température initiale. Tous ces milieux sont considérés comme parfaitement homogènes, isotropes, et à propriétés thermiques constantes.

Sa simplicité d'application et l'analogie "parlante" thermique - électrique sont les principales raisons qui nous ont amené à retenir cette méthode de résolution. En outre, le rapport hauteur sur diamètre de la cellule justifie une résolution suivant la seule direction radiale, ce qui permet d'éviter une résolution numérique. Celle-ci présentait une instabilité lors de son exécution, du fait du faible diamètre du fil qui nécessitait d'utiliser un pas radial extrêmement faible.

III.3.1.1 Bases théoriques

Soit un volume cylindrique d'un corps solide homogène et isotrope dans lequel le transfert de chaleur se fait par conduction pure (figure III.3(a)). Les surfaces isothermes sont des cylindres coaxiaux, et les lignes de flux sont perpendiculaires à ces surfaces en tout point.

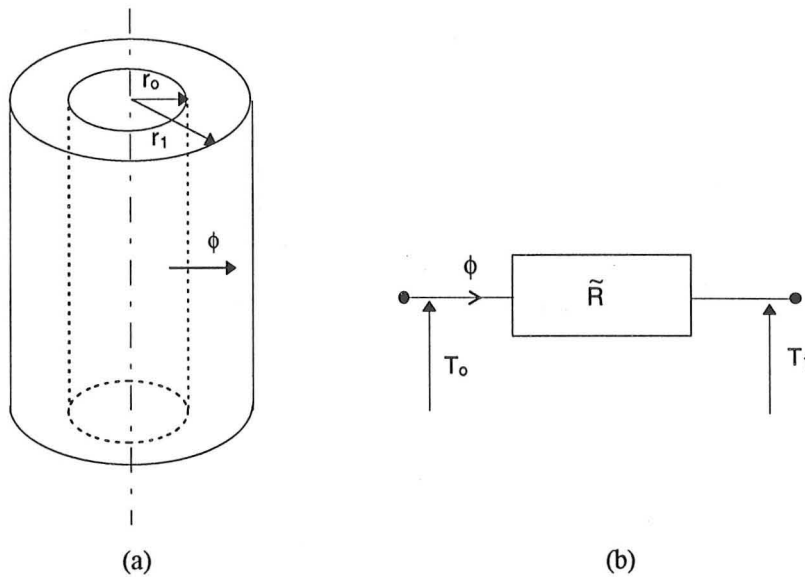


figure III.3 : Résistance thermique associée à une couche cylindrique en régime stationnaire

En régime permanent, la température sur la surface du cylindre de rayon r est donnée par :

$$T(r) = A_1 \ln(r) + A_2$$

où
$$A_1 = \frac{T_0 - T_1}{\ln(r_1/r_0)} \quad \text{et} \quad A_2 = \frac{T_0 \cdot \ln(r_1) - T_1 \cdot \ln(r_0)}{\ln(r_1/r_0)}$$

Le flux de chaleur ϕ est constant. Il est défini par :

$$\phi = \frac{2\pi\lambda \cdot \ell}{\ln(r_1/r_0)} \cdot (T_0 - T_1)$$

Cette relation peut se mettre sous une forme : $\Delta T = \tilde{R} \cdot \phi$, analogue à la loi d'Ohm : $\Delta U = R \cdot I$

\tilde{R} , la résistance thermique du tube de flux délimité par les rayons r_0 et r_1 , est définie par :

$$\tilde{R} = \frac{\ln(r_1/r_0)}{2\pi\lambda \cdot \ell} = \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{\lambda \cdot (2\pi r \ell)} = \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{\lambda \cdot S(r)}$$

où $S(r)$ est la surface du cylindre de rayon r .

La tranche cylindrique délimitée par les rayons r_0 et r_1 , est donc équivalente à un dipôle thermique de résistance \tilde{R} (figure III.3 (b)).

Dans le cas de plusieurs couches successives de résistances thermiques $\tilde{R}_o, \tilde{R}_1, \dots, \tilde{R}_n$, et si :

- Les surfaces de séparation sont isothermes
- Chaque couche constitue un tube de flux,

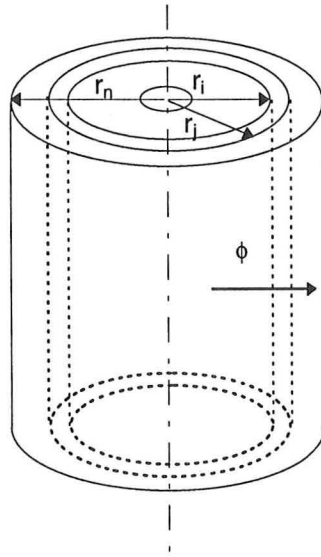


figure III.4 : Schématisation des couches cylindriques successives en régime stationnaire

La résistance thermique totale \tilde{R}_t dans ce cas de figure se calcule par la somme des résistances en série :

$$\tilde{R}_t = \tilde{R}_o + \tilde{R}_1 + \dots + \tilde{R}_n$$

Cela est vrai dans le cas où les contacts entre les surfaces adjacentes sont parfaits. En effet, à la jonction de deux couches successives, deux cas de figure sont possibles:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| - le contact est <u>parfait</u> | $\left \begin{array}{l} \phi = \phi_i = \phi_j \\ T_{i,s} = T_{j,e} \end{array} \right.$ |
| - le contact est <u>imparfait</u> | $\left \begin{array}{l} \phi = \phi_i = \phi_j \\ T_{i,s} - T_{j,e} = \tilde{R}_c \cdot \phi \end{array} \right.$ |

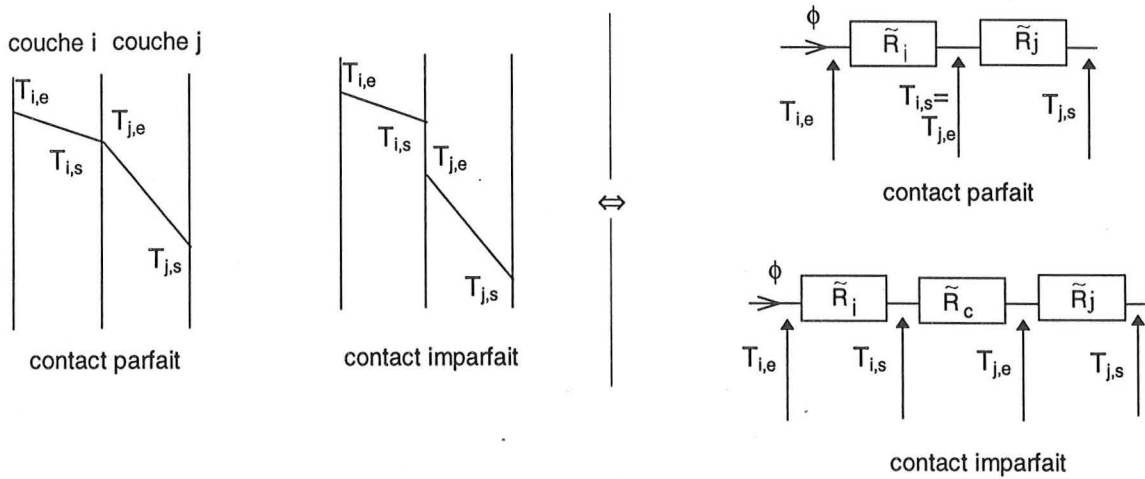


figure III.5 : Résistances thermiques associées à deux couches successives en fonction de la nature du contact

En régime transitoire, la même analogie avec l'électricité peut être appliquée, moyennant les modifications à apporter du fait de la variable temporelle. Reprenons le système défini précédemment (figure III.3(a)). Sur la tranche cylindrique [r ; r+dr], le bilan thermique en régime transitoire s'écrit :

$$\frac{\partial T'}{\partial t} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T'}{\partial r} \right)$$

$$\phi = -\lambda \cdot S(r) \cdot \frac{\partial T'}{\partial r}$$

où T' désigne toujours une différence de température entre l'instant t et l'instant initial :

$$T'(r,t) = T(r,t) - T(r,0)$$

Ce système est ramené à un système linéaire par transformation de Laplace (opérateur \mathcal{L}), par rapport à la variable de temps :

$$p \cdot \theta = a \cdot \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)$$

$$\Phi = -\lambda \cdot S \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r}$$

Φ et θ sont respectivement les transformées de ϕ et T' .

Sous forme matricielle, cela revient à écrire :

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} \theta \\ \Phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1/\lambda S \\ -p\lambda S/a & -1/r \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \theta \\ \Phi \end{bmatrix}$$

Soit, en posant $X = \begin{bmatrix} \theta \\ \Phi \end{bmatrix}$ et $\bar{X} = \mathcal{L}(X)$:

$$\frac{d}{dr} \bar{X} = -\Psi \cdot \bar{X} \tag{III.12}$$

La solution de cette équation est donnée de façon classique par :

$$\bar{X}(r, p) = e^{-\Psi \cdot r} \cdot \bar{X}(0, p) \tag{III.13}$$

$e^{-\Psi r}$ est la matrice de transfert de la couche cylindrique $[r, r+dr]$ considérée.

Sur la couche cylindrique délimitée par les rayons r_0 et r_1 , il est possible d'appliquer l'équation (III.13) aux grandeurs d'entrée $\theta_0 = \theta(r_0)$, $\Phi_0 = \Phi(r_0)$, et de sortie $\theta_1 = \theta(r_1)$, $\Phi_1 = \Phi(r_1)$, afin de les relier entre elles comme suit:

$$\bar{X}(r_0) = \exp[-\Psi \cdot (r_1 - r_0)] \cdot \bar{X}(r_1) = M \cdot \bar{X}(r_1) \tag{III.14}$$

La couche est ainsi caractérisée par une matrice de transfert inverse $M = (M_{i,j})_{\substack{i=1,2 \\ j=1,2}}$, qui relie

les grandeurs thermiques d'entrée et de sortie comme suit :

$$\begin{pmatrix} \theta_0 \\ \Phi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{1,1} & M_{1,2} \\ M_{2,1} & M_{2,2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \theta_1 \\ \Phi_1 \end{pmatrix}$$

En régime transitoire, la couche peut alors être représentée par un quadripôle thermique:

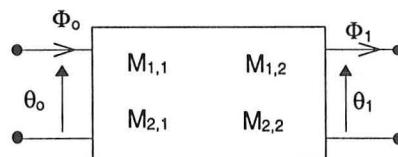


figure III.6 : Quadripôle thermique associé à une couche cylindrique, en régime instationnaire

III.3.1.2 Principe de la résolution

Le principe général de la méthode est de décomposer notre dispositif expérimental en différentes couches, et de caractériser chacune de ces couches par une matrice de transfert reliant les grandeurs thermiques d'entrée et de sortie. Pour cela, l'écriture d'un bilan de chaleur dans la couche est la première étape, qui est suivie d'un passage dans le domaine de Laplace, afin de définir le quadripôle qui la représente.

Enfin, un retour dans le domaine réel permet d'obtenir l'évolution des grandeurs thermiques recherchées en fonction du temps.

Pour un système multi-couches, la matrice de transfert équivalente est le produit des matrices relatives à chacune des couches. Les profils recherchés sont obtenus de la même façon par un retour de Laplace vers le domaine réel.

Nous nous sommes limités dans cette étude au cas d'une géométrie cylindrique puisque c'est celle qui nous intéresse, mais cette méthode de résolution s'applique aussi bien aux autres géométries (plane et sphérique), qu'à des résolutions en 2 ou 3 dimensions. De même, nous ne présentons ici que les "milieux" impliqués dans la description de notre système expérimental.

III.3.1.3 Caractérisation du dispositif expérimental

La cellule expérimentale décrite dans ce même chapitre, au § III.1.1 est à symétrie cylindrique. Sur un de ses rayons, il est possible d'identifier les milieux successifs suivants :

- milieu "élément chauffant" (pour le fil de platine)
- milieu poreux à géométrie limitée
- paroi latérale

Le contact fil - milieu poreux n'étant pas parfait, il faut inclure au modèle une résistance de contact. De même, les transferts thermiques avec l'extérieur à la paroi latérale doivent être pris en compte.

Milieu poreux

Le transfert de chaleur s'y fait par conduction dans une couche sans source interne, en régime transitoire et à l'équilibre thermique à l'instant initial. λ et a désignent respectivement la conductivité et la diffusivité thermiques associées à cette couche passive. La couche est délimitée par les rayons r_0 et r_1 . Les coefficients de la matrice M^{mp} associée au milieu poreux sont les suivants^[36]:

$$M_{1,1}^{mp} = \alpha_2 [I_0(\alpha_1) K_1(\alpha_2) + I_1(\alpha_2) K_0(\alpha_1)]$$

$$M_{1,2}^{mp} = \frac{1}{2\pi\lambda\ell} \cdot [I_0(\alpha_2) K_0(\alpha_1) - I_0(\alpha_1) K_0(\alpha_2)]$$

$$M_{2,1}^{mp} = 2\pi\lambda\ell \cdot \alpha_1\alpha_2 [I_1(\alpha_2) K_1(\alpha_1) - I_1(\alpha_1) K_1(\alpha_2)]$$

$$M_{2,2}^{mp} = \alpha_1 [I_0(\alpha_2) K_1(\alpha_1) + I_1(\alpha_1) K_0(\alpha_2)]$$

où ℓ définit la longueur de la couche et les variables α_1 et α_2 sont définies par:

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{p}{a}} \cdot r_o \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{p}{a}} \cdot r_1$$

On vérifie aisément que les coefficients de la matrice définie ci-dessus sont liés par :

$$M_{1,1}^{mp} \cdot M_{2,2}^{mp} - M_{1,2}^{mp} \cdot M_{2,1}^{mp} = 1 \quad (\text{III.15})$$

ce qui permet de représenter la relation linéaire entre les grandeurs thermiques d'entrée et de sortie par trois impédances disposées en forme de T représentées sur la *figure III.7* et définies par :

$$Z_1 = (M_{1,1}^{mp} - 1) / M_{2,1}^{mp} \quad (\text{III.16})$$

$$Z_2 = (M_{2,2}^{mp} - 1) / M_{2,1}^{mp}$$

$$Z_3 = 1 / M_{2,1}^{mp}$$

Aux temps longs, on montre que Z_3 est la capacité thermique du milieu poreux, alors que la somme $Z_1 + Z_2$ définit sa résistance thermique en régime permanent. (*cf Annexe III.3*).

Milieu de type "élément chauffant" :

Le cas qui nous intéresse ici est celui d'un élément chauffant central à symétrie cylindrique, et défini par sa température moyenne, pour lequel nous voulons définir le quadripôle thermique équivalent. Notons λ_{fil} et a_{fil} respectivement sa conductivité et sa diffusivité thermiques, r_o son rayon et ℓ sa longueur. La matrice M^f qui lui est associée admet les coefficients suivants :

$$M_{1,1}^f = 1$$

$$M_{1,2}^f = \frac{1}{2\pi\lambda_{fil}\ell} \cdot \frac{I_o(\alpha_o)}{\alpha_o I_1(\alpha_o)} - \frac{1}{(\rho c_p V)_{fil} \cdot p}$$

$$M_{2,1}^f = (\rho c_p V)_{fil} \cdot p$$

$$M_{2,2}^f = \frac{\alpha_o}{2} \cdot \frac{I_o(\alpha_o)}{I_1(\alpha_o)}$$

$$\text{où } \alpha_o = \sqrt{\frac{p}{a_{fil}}} \cdot r_o$$

A l'aide des relations (III.15) et (III.16), le quadripôle correspondant peut être représenté par deux impédances Z_2^f et Z_3^f ($Z_1^f = 0$) comme le montre la *figure III.8*, et définies comme précédemment par :

$$Z_2^f = \frac{M_{2,2}^f - 1}{M_{2,1}^f} \quad \text{et} \quad Z_3^f = \frac{1}{M_{2,1}^f} = \frac{1}{p \cdot (\rho c_p V)_{fil}} = \frac{1}{p C_{fil}}$$

La variable $C_{\text{fil}} = (\rho \cdot c_p \cdot V)_{\text{fil}}$ définit ici la capacité thermique du fil. En régime permanent, Z_2^f représente la résistance thermique du fil (*cf Annexe III.4*).

Résistance de contact entre le fil et les grains

Le contact entre le fil et la poudre est matérialisé par une simple résistance \tilde{R}_c (*figure III.9*), et par la matrice suivante :

$$M^c = \begin{pmatrix} 1 & \tilde{R}_c \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Transferts thermiques avec l'extérieur

La cellule est entourée d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau (*cf figure III.1*). L'évacuation de chaleur du milieu poreux vers l'extérieur peut être caractérisée par un coefficient de transfert global h_{ext} . Celui-ci inclut la résistance de contact entre les grains et la paroi, le transfert par conduction dans l'épaisseur de la paroi, ainsi que le transfert par convection dans la couche d'eau entourant la cellule. Dans le cas particulier étudié ici, la température initiale du milieu poreux est égale à celle de l'eau. La température θ_s de sortie de la zone de transfert est de ce fait toujours nulle. Le quadripôle associé au transfert se réduit à une simple résistance thermique $\tilde{R}_{\text{ext}} = 1/h_{\text{ext}} \cdot S_{\text{ext}}$ représentée *figure III.10* qui tient compte de l'hypothèse $\theta_s = 0$ (court-circuit). La matrice de transfert est définie ci-dessous :

$$M^t = \begin{pmatrix} 1 & 1/h_{\text{ext}} \cdot S_{\text{ext}} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Réseaux électriques équivalents

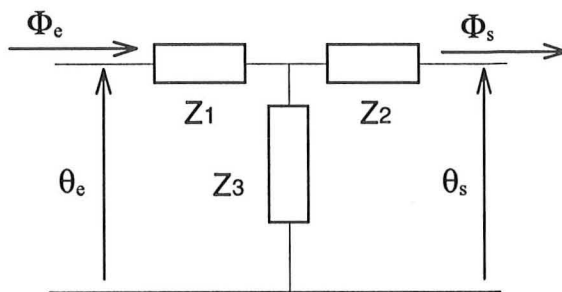


figure.III 7 Couche passive

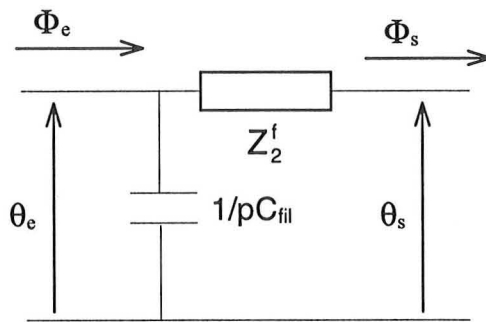


figure III 8 Élément chauffant

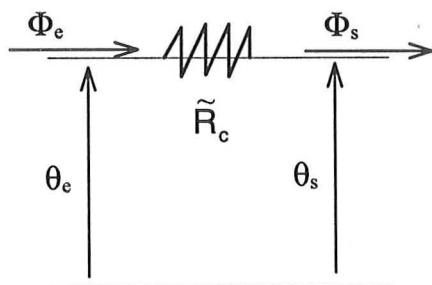


figure III.9 Contact fil / grains

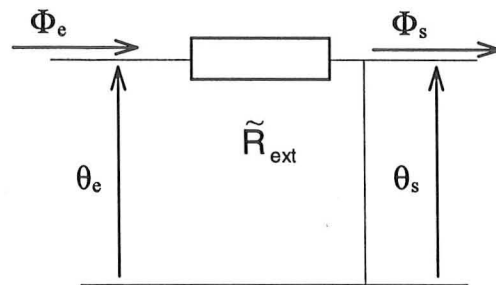


figure III.10 Transferts vers l'extérieur

III.3.1.4 Résolution

La figure (III.11) illustre la décomposition schématique de notre système expérimental, sous forme de réseau d'impédances thermiques équivalent :

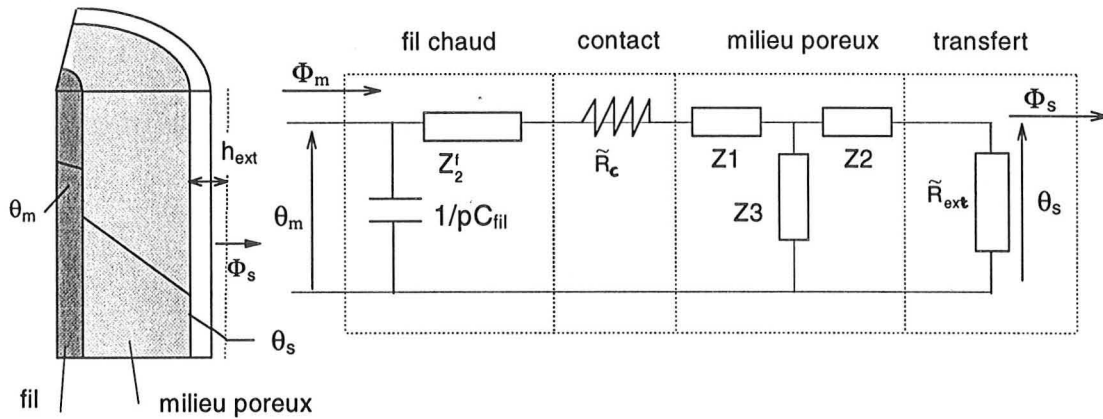


figure III.11 : Réseau d'impédances thermiques équivalent au dispositif expérimental

La variable d'entrée θ_e représente ici la transformée de Laplace de la différence de température entre la température moyenne du fil et la température initiale du système. C'est la grandeur thermique recherchée ici, afin de visualiser son évolution avec le temps en se fixant différentes valeurs pour les paramètres impliqués dans le modèle (cf Chapitre IV § 3.2).

θ_s est nulle ici, étant donné que la température de l'eau de l'espace annulaire est égale à la température initiale d'équilibre du système.

Φ_e est la transformée de Laplace du flux de chaleur dégagé par le fil :
$$\Phi_e = \frac{q}{p} = \frac{R \cdot I^2}{p}$$

Φ_s est la transformée de Laplace du flux de chaleur échangé à la paroi latérale avec l'extérieur. A l'aide des matrices précédemment définies pour chacun des milieux, la matrice produit M^p est calculée. Elle permet de relier les grandeurs d'entrée et de sortie du montage expérimental comme suit :

$$\begin{pmatrix} \theta_e \\ \Phi_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{1,1}^p & M_{1,2}^p \\ M_{2,1}^p & M_{2,2}^p \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \theta_s \\ \Phi_s \end{pmatrix} \quad (III.17)$$

Avec $\theta_s = 0$, l'équation (III.17) permet de calculer θ_e par :

$$\theta_e = \frac{M_{1,2}^p}{M_{2,2}^p} \cdot \Phi_e \quad (\text{III.18})$$

$$\begin{aligned} \text{où} \quad M_{1,2}^p &= M_{1,1}^f \cdot [M_{1,1}^{\text{mp}} / (h_{\text{ext}} S_{\text{ext}}) + M_{1,2}^{\text{mp}}] + [M_{1,1}^f \cdot \tilde{R}_c \cdot M_{1,2}^f] \cdot [M_{2,1}^{\text{mp}} / (h_{\text{ext}} S_{\text{ext}}) + M_{2,2}^{\text{mp}}] \\ M_{2,2}^p &= M_{2,1}^f \cdot [M_{1,1}^{\text{mp}} / (h_{\text{ext}} S_{\text{ext}}) + M_{1,2}^{\text{mp}}] + [M_{2,1}^f \cdot \tilde{R}_c \cdot M_{2,2}^f] \cdot [M_{2,1}^{\text{mp}} / (h_{\text{ext}} S_{\text{ext}}) + M_{2,2}^{\text{mp}}] \end{aligned}$$

Le programme de résolution calcule les coefficients de la matrice produit M^p , et détermine θ_e , puis la température moyenne du fil par un retour de Laplace qui utilise l'algorithme de Sthefest^[36] (cf Annexe III.5).

A partir de cette formulation générale, il est possible de poser des hypothèses simplificatrices (résistance de contact ou capacité thermique négligeables, ...) et d'en déduire très simplement la nouvelle matrice de transfert décrivant le système. Il suffit pour cela de modifier ou d'éliminer les impédances concernées, et de calculer les coefficients correspondants, comme cela a été fait pour les modèles définis ci - après.

III.4. Expressions littérales du modèle réel pour différentes hypothèses

III.4.1 Cas d'un milieu poreux semi-infini

Dans le cas où le milieu poreux a une géométrie semi-infinie suivant son rayon, cela revient à ne plus prendre en considération le transfert de chaleur à la paroi latérale. Mathématiquement, cela revient à prendre $r_1 \rightarrow \infty$ ($\Rightarrow \alpha_2 \rightarrow \infty$) et $1/h_{\text{ext}} \cdot S_{\text{ext}} \rightarrow 0$ dans les expressions des coefficients de M^p . La température moyenne du fil dans l'espace de Laplace peut alors se mettre sous la forme :

$$\theta(p) = \frac{\Phi(p)}{(\rho c_p V)_{\text{fil}} \cdot p + \frac{1}{\tilde{R}_t + \frac{1}{2\pi\lambda\ell} \cdot \frac{K_o(\alpha_1)}{\alpha_1 \cdot K_1(\alpha_1)}}}} \quad (\text{III.19})$$

$$\text{où} \quad \tilde{R}_t = \frac{1}{2\pi\lambda_{\text{fil}}\ell} \cdot \frac{I_o(\alpha_o)}{\alpha_o \cdot I_1(\alpha_o)} - \frac{1}{(\rho c_p V)_{\text{fil}} \cdot p} + \tilde{R}_c \quad (\text{III.20})$$

III.4.2 Cas d'un milieu poreux semi-infini - expression de la température du fil aux temps longs

Pour des temps suffisamment longs, le modèle aux temps longs est déduit du modèle semi-infini en appliquant l'approximation suivante : $\frac{a_{\text{fil}} t}{r_o^2} \gg 1$ qui s'écrit dans le domaine de

Laplace : $\frac{p \cdot r_o^2}{a_{\text{fil}}} \ll 1$, et qui permet d'obtenir une expression identique à la précédente, mais avec une résistance totale constante qui est la somme des résistances du fil et de contact:

$$\tilde{R}_t = \frac{1}{8\pi\lambda_{\text{fil}}\ell} + \tilde{R}_c \quad (\text{III.21})$$

En effet, la résistance thermique d'un élément chauffant central à géométrie cylindrique et défini par sa température moyenne est donnée par (cf *Annexe III.4*) :

$$\tilde{R}_{\text{fil}} = \frac{1}{8\pi\lambda_{\text{fil}}\ell}$$

III.4.3 Modèle semi-idéal :

Pour les temps longs, et dans le cas où la capacité thermique du fil $C_{\text{fil}} \rightarrow 0$, la température sur le fil est déduite de l'équation (III.19) caractérisant le "modèle semi-infini":

$$\theta(p) = \underbrace{\Phi(p) \cdot \left[\tilde{R}_c + \frac{1}{8\pi\lambda_{\text{fil}}\ell} \right]}_{\text{décalage dû aux résistances thermiques (fil + contact)}} + \underbrace{\Phi(p) \cdot \left[\frac{1}{2\pi\lambda\ell} \cdot \frac{K_o(\alpha_1)}{\alpha_1 \cdot K_1(\alpha_1)} \right]}_{\text{modèle idéal}} \quad (\text{III.25})$$

En tenant compte de toutes les hypothèses relatives à ce modèle, la température sur le fil est donc la somme d'un terme qui vérifie le modèle idéal, et d'un terme qui représente le décalage dû aux résistances thermiques du fil et du contact fil - grains.

La résistance thermique du fil étant négligeable par rapport à \tilde{R}_c dans tous les cas que nous avons étudiés ($\frac{1}{8\pi\lambda_{\text{fil}}\ell} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$), la résistance totale se réduit à une résistance de contact.

Le nouveau modèle ainsi défini est désigné par modèle semi-idéal.

Sachant que $\mathcal{L}^{-1}(\tilde{R}_t \cdot \Phi(p)) = \tilde{R}_t \cdot q$, un retour de Laplace de l'équation précédente permet d'obtenir la température adimensionnelle (définie par (III.23)) décrivant le modèle semi-idéal :

$$T_{s-id}^*(t) = \tilde{R}_c \cdot (\pi\lambda\ell) + \frac{1}{4} \cdot \ln\left(\frac{4a \cdot t}{r_o^2 \cdot c}\right) \quad (III.26)$$

Notons en outre, que pour les fils utilisés pour les expériences, la capacité thermique est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ J/K, et il n'est donc pas aberrant de négliger ce terme.

III.4.4 Modèle idéal

Il a été défini au (chapitre III), et peut être retrouvé à partir de l'équation (III.19) en y incluant toutes les hypothèses qui caractérisent le modèle idéal, et qui peuvent s'écrire comme suit :

- fil chauffant "idéal" $C_{fil} = (\rho c_p V)_{fil} \rightarrow 0$, $\tilde{R}_{fil} \rightarrow 0$
- milieu poreux semi-infini $\tilde{R}_{ext} \rightarrow 0$ (déjà prise en compte dans (III.19))
- contact fil/grains parfait $\tilde{R}_c = 0$

La température sur le fil est alors donnée par l'équation ci-dessous :

$$\theta(p) = \Phi(p) \cdot \frac{1}{2\pi\lambda\ell} \cdot \frac{K_o(\alpha_1)}{\alpha_1 \cdot K_1(\alpha_1)} \quad (III.22)$$

En utilisant les développements en séries entières d'ordre 1 au voisinage de 0 des fonctions de Bessel, un retour dans le domaine réel permet de retrouver l'équation (III.10) du même chapitre. Le détail de ces calculs est donné en (Annexe III.6).

En définissant la température adimensionnelle suivante ,

$$T^*(t) = \frac{T'(t)}{\left(\frac{q_L}{\pi \cdot \lambda}\right)} = \frac{T(t) - T_o}{\left(\frac{q_L}{\pi \cdot \lambda}\right)} \quad (III.23)$$

le modèle idéal peut alors être représenté par l'équation ci-dessous :

$$T_{id}^* = \frac{1}{4} \cdot \left[\ln(t) + \ln\left(\frac{4a}{r_o^2 \cdot c}\right) \right] \quad (III.24)$$

L'ensemble des modèles définis précédemment sont regroupés dans le *tableau III.1* présenté ci-après :

Modèle → Paramètres ↓	Réel	Semi-infini	Aux temps longs	Semi-idéal	Idéal
Milieu poreux	fini	Semi-infini	Semi-infini	Semi-infini	Semi-infini
Résistance du fil	\tilde{R}_{fil}	\tilde{R}_{fil}	\tilde{R}_{fil}	≈ 0	≈ 0
Capacité thermique du fil	$(\rho c_p V)_{fil}$	$(\rho c_p V)_{fil}$	$(\rho c_p V)_{fil}$	≈ 0	≈ 0
Résistance de contact fil-grains	\tilde{R}_c	\tilde{R}_c	\tilde{R}_c	\tilde{R}_c	≈ 0
Résistance extérieure	$1/h_{ext} S_{ext}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Nombre de Fourier	$\forall Fo$	$\forall Fo$	$Fo \gg 1$	$Fo \gg 1$	$Fo \gg 1$
N° d'équation	(III.18)	(III.19) et (III.20)	(III.19) et (III.21)	(III.25)	(III.10) ou (III.24)

tableau III.1 : Tableau récapitulatif des différents modèles et des hypothèses correspondantes

III.5. Détermination des variables thermophysiques par identification du modèle et de l'expérience

Le paragraphe précédent propose des modèles pour représenter une réponse expérimentale, à savoir ici, la température moyenne du fil en fonction du temps. L'intérêt de ces modèles n'existe bien entendu que si l'on peut vérifier leur adéquation avec l'expérience, et les utiliser pour déterminer certains paramètres physiques (conductivité thermique dans notre cas).

III.5.1 Choix du modèle

Ainsi, l'identification de la réponse expérimentale au modèle réel permettrait de déterminer conjointement la conductivité et la diffusivité thermiques du milieu poreux ainsi que la

résistance de contact entre le fil et les grains, la résistance de transfert à la paroi et les propriétés thermiques du fil. En réalité, cette identification globale n'est pas possible, d'une part du fait du nombre des grandeurs concernées, mais surtout parce qu'elles ne sont pas toutes indépendantes vis à vis de la température. L'utilisation du modèle aux temps longs réduit les paramètres à identifier au nombre de quatre. Zhang^[35] les a recensés comme suit :

$$p_1 = \frac{r_o^2}{4a}, \quad p_2 = \frac{1}{4\pi\lambda\ell}, \quad p_3 = \tilde{R}_t \quad \text{et} \quad p_4 = C_{\text{fil}}$$

Notons que l'identification doit alors se faire sur un intervalle de temps tel que $Fo \gg 1$ et tel que les pertes thermiques n'influent pas encore sur la température du fil afin de respecter les hypothèses attenantes à ce modèle. Néanmoins, une étude de sensibilité réalisée par ce même auteur sur ces paramètres a montré que les paramètres p_1 et p_3 n'étaient pas indépendants.

Le fait de supposer en outre, que les capacités thermiques volumiques du fil et de la sonde et du milieu poreux sont connues permet de réduire ce nombre à trois paramètres indépendants définis par :

$$\frac{1}{4\pi\lambda\ell}, \quad \tilde{R}_t \quad \text{et} \quad \pi r_o^2 \cdot \ell$$

Enfin, dans le cas où le volume de la sonde est lui aussi connu, deux paramètres indépendants restent à identifier :

$$\frac{1}{4\pi\lambda\ell}, \quad \tilde{R}_t$$

Si l'on applique ce raisonnement à notre système, l'identification des thermogrammes expérimentaux au modèle aux temps longs aurait permis la détermination précise non seulement de la conductivité thermique effective mais aussi de la résistance thermique totale \tilde{R}_t définie par l'équation (III.20). Cependant, la capacité thermique volumique du milieu poreux n'est pas connue rigoureusement. En effet, le montage expérimental utilisé pour ce travail a été initialement conçu pour contrôler l'homogénéité du milieu poreux entre les deux points de soudures A et B, mais la bride supérieure (cf figure III.1) empêche de contrôler le volume total réellement occupé par les grains. En outre, du fait du fil et de la cellule utilisés ici, les modèles aux temps long et semi-idéal ne diffèrent quasiment pas, tout du moins sur un large intervalle de temps précédent l'apparition des pertes thermiques.

Pour nous résumer, l'exploitation des mesures expérimentales a été réalisée par identification au modèle semi-idéal. Celui-ci peut être mis sous la forme :

$$T' = a_0 + a_1 \cdot \ln(t)$$

- L'identification de la pente a_1 d'un tracé T' de en fonction de $\ln(t)$ permet de calculer la conductivité thermique, de la même manière que par le modèle idéal (cf III.2.1.2).
- L'identification de l'ordonnée à l'origine a_0 permet d'estimer la résistance de contact lorsque la diffusivité thermique est connue.

Le modèle réel, même s'il n'a pu être utilisé pour l'identification pour les raisons déjà mentionnées, a cependant permis par l'intermédiaire des simulations présentées au *Chapitre IV*, de visualiser l'allure réelle du thermogramme sur tout l'intervalle de temps, et d'en déduire, par comparaison au modèle semi-idéal, l'intervalle de temps sur lequel l'exploitation des acquisitions pouvait être réalisée. Ces propos seront développés plus longuement au *Chapitre IV* lors de la présentation des simulations évoquées et des conclusions correspondantes.

III.5.2 Géométrie du système

Les conclusions du paragraphe précédent sont spécifiques à une géométrie cylindrique. Cependant, suivant la géométrie de la source de chaleur (et non de la géométrie du milieu poreux), une démarche similaire peut être adoptée, avec les paramètres correspondants. Dans le cas de la méthode photo-thermique (ou méthode Flash) (cf § II.2.2.1), la source est à géométrie plane. L'un des paramètres accessibles de façon directe fait intervenir la diffusivité thermique. Cela permet déjà de comprendre la complémentarité de cette méthode et de la méthode du fil chaud, chacune d'entre elles permettant l'identification directe d'une des variables thermophysiques du milieu poreux.

III.5.3 Méthode d'identification de l'expérience et du modèle

L'identification des thermogrammes "théorique" et expérimental repose sur l'utilisation d'une méthode susceptible de déterminer les paramètres évoqués précédemment de façon à minimiser l'écart entre le modèle et l'expérience. De manière générale, si l'on considère la réponse à un signal $\sigma(t)$, que l'on représente par un modèle $m(t)$ fonction de N_p paramètres (p_1, p_2, \dots, p_{N_p}), la littérature propose plusieurs méthodes permettant de quantifier l'écart entre l'expérience et

le modèle. L'une d'elle, parmi les plus classiques est la méthode des moindres carrés : Supposons que l'on dispose de N points expérimentaux $\sigma(t_i)_{1 \leq i \leq N}$, et que l'on calcule la réponse du modèle en chacun des instants t_i : $m(t_i)_{1 \leq i \leq N}$, la méthode consiste à minimiser la somme des écarts (expérience-modèle), que l'on désigne aussi par résidus, au carré. Cette somme S est donc définie par :

$$S(p_1, p_2, \dots, p_{N_p}) = \sum_{i=1}^N (\sigma(t_i) - m(t_i))^2$$

Pour un modèle non-linéaire, la recherche des minima locaux ou absolus de cette fonction se fait en annulant l'ensemble des dérivées partielles $\left(\frac{\partial S}{\partial p_i} \right)_{1 \leq i \leq N_p}$ par une méthode itérative (Newton-Raphson par exemple). Théoriquement, la détermination des paramètres doit être suivie d'une étude définissant la sensibilité de chacun d'entre eux. Ceci est d'autant plus important lorsque le nombre de paramètres augmente, afin de vérifier notamment si ces paramètres sont réellement indépendants. Dans notre cas, nous avons identifié au maximum deux paramètres, en utilisant la méthode itérative de Newton-Raphson intégrée au logiciel EXCEL.

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter la méthode "classique" de détermination de la conductivité thermique effective. Cette méthode repose sur l'identification de l'expérience avec le "modèle idéal", valable aux temps longs pour un fil "parfait" et un milieu poreux semi-infini. Cependant, toutes ces hypothèses simplificatrices décrivent plus ou moins bien l'expérience suivant le système de mesure utilisé, et suivant l'intervalle de temps considéré. Aussi, un modèle plus complet a été défini : le "modèle réel", qui prend en compte les grandeurs thermiques du fil, la résistance de contact entre le fil et les grains, et qui considère un milieu poreux à géométrie limitée à la paroi duquel un coefficient de transfert caractérise les échanges thermiques avec l'extérieur. Il s'applique dès les premiers instants de l'expérience. Ce modèle n'est pas utilisable directement pour être identifié à l'expérience, puisqu'il intègre un ensemble de paramètres qui ne sont pas tous indépendants les uns des autres vis à vis de la température, mais il permettra de définir un protocole d'exploitation ajusté à notre système expérimental et à l'ensemble des produits utilisés pour les expériences. Ceci fait l'objet du *Chapitre IV*.

Enfin, un troisième modèle est à retenir de ce chapitre : le modèle "semi-idéal", qui diffère du modèle "idéal", car il prend en compte la résistance de contact entre le fil et les grains. Ce dernier modèle décrit bien l'expérience pour des temps intermédiaires, c'est à dire pour lesquels la condition sur le nombre de Fourier est vérifiée et les pertes thermiques n'influent pas encore sur la température du fil. Nous l'avons utilisé au *Chapitre IV* pour comparer les profils de température qu'il permet d'obtenir à ceux calculés par le modèle réel afin d'en déduire l'intervalle d'exploitation. En outre, ce modèle est celui qui a été retenu pour l'identification des thermogrammes expérimentaux.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX - EXPLOITATION

Introduction

Les bases théoriques exposées au précédent chapitre permettent d'aborder maintenant l'exploitation de nos résultats expérimentaux, de façon concrète. Ce sont les différents "problèmes" et interrogations rencontrés au cours de ce travail qui ont guidé l'ensemble des procédures adoptées. Ainsi, la détermination de la conductivité thermique a été réalisée dans un premier temps en appliquant la méthode classique d'identification par rapport au modèle idéal. Cependant, nous nous sommes rendus compte que ce dernier "suffit" à décrire l'expérience dans des conditions bien particulières que nous avons tenté de définir, en le confrontant à des simulations réalisées à partir du "modèle réel" décrit au *Chapitre III*. De cette étude, nous avons déduit une méthode d'exploitation des acquisitions ajustée à notre système. Ce chapitre résume les principales étapes de la mise au point de cette méthode, après une description détaillée des protocoles d'étalonnage et d'expérimentation.

IV.1. Protocole expérimental

IV.1.1 Etalonnage du fil de platine

L'étalonnage expérimental inclut tout d'abord la mesure des gains reliant les intensités circulant dans le fil et les tensions aux bornes des points A et B, aux valeurs correspondantes obtenues à l'écran de l'ordinateur. Pour des tensions et des intensités imposées à l'aide d'un générateur, les valeurs correspondantes relevées à l'écran ont permis de calculer les gains.

La seconde étape de l'étalonnage consiste à déterminer la relation entre la résistance électrique du fil de platine et sa température. Celle-ci est fondamentale puisqu'elle est à la base de tout le principe de mesure. La littérature fournit quelques corrélations donnant la résistivité du platine pur en fonction de sa température. L'une d'elle^[37] permet de calculer la résistivité \mathfrak{R} du platine en fonction de deux paramètres α et \mathfrak{R}_0 :

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0.(1+\alpha.T) \quad (\text{IV.1})$$

avec $\alpha(20^\circ\text{C}) = 3,8.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $\mathfrak{R}_0(20^\circ\text{C}) = 10,4.10^{-8} \Omega.m$

D'autres dépendent d'un facteur de vieillissement du fil, ou de paramètres difficilement accessibles. Dans le but de contourner ces incertitudes, nous avons étalonné chacun des fils utilisés, selon le protocole suivant :

- Etablissement d'un équilibre thermique dans le système en imposant pendant plusieurs heures une température T_c à la paroi de la cellule à l'aide du système de régulation de température externe (*Chapitre III, §1.1*). Cette étape est poursuivie jusqu'à ce que les deux thermocouples situés au sein du milieu poreux (*cf schéma du montage, figure III.1*) indiquent une température constante $T_0 = T_c \pm 0,2^\circ\text{C}$.
- Lancement d'une première acquisition de la résistance électrique initiale R_0 du fil en faisant circuler un courant de faible intensité ($i \approx 1\text{mA}$) dans le circuit. L'enregistrement se fait sur environ 1500 secondes, et permet d'obtenir une résistance moyenne du fil que l'on considère aussi à la température T_0 . Cela suppose que le gradient thermique entre le fil et le milieu poreux est nul, et donc que le courant de 1 mA ne chauffe pas le milieu de façon significative. Les calculs vérifiant cette hypothèse sont reportés en (*Annexe IV.1*).

Expérimentalement, les variations de R_0 avec T_0 sont bien représentées par une relation linéaire dans le domaine de température utilisé.

Pour une longueur de fil ℓ connue, la droite expérimentale est parallèle à la corrélation (IV.1) mais décalée. Dans tous les cas, ce décalage ne dépasse pas 4%, et peut être expliqué par l'utilisation des valeurs à 20°C pour α et R_0 , et par des conditions de mesure de résistances différentes. La figure IV.1 reporte les corrélations expérimentale et calculée pour un fil de longueur $\ell = 0,199$ m.

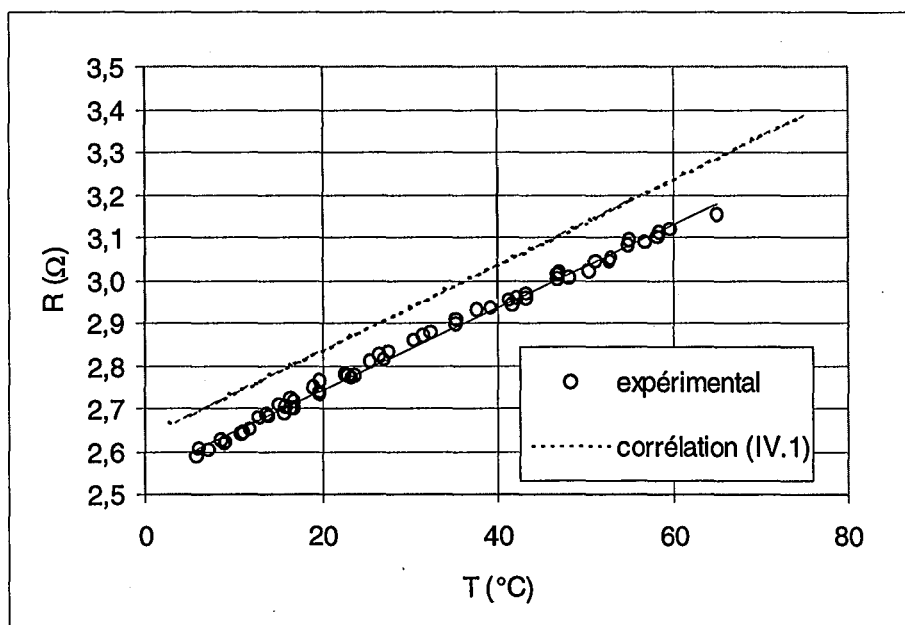


figure IV.1 Exemple de courbe d'étalonnage

Initialement, une corrélation était déterminée pour chaque fil, à partir de quelques points (R_0, T_0) . Cependant, deux remarques importantes doivent être signalées :

- la valeur de la température du fil est très sensible à la corrélation utilisée, et de ce fait à la précision de la mesure de la résistance. En effet, la figure IV.1 montre un écart de température de 20°C pour une variation de résistance électrique de 0,2 Ω.
- pour un même fil, nous nous sommes aperçu que la corrélation $R = f(T)$ pouvait changer au cours du temps du fait de la déformation du fil, d'une soudure défectueuse, ...

Afin de contourner ces différents problèmes, la démarche suivante a été adoptée :

- mesure d'un point (R_0, T_0) avant chaque expérience pour vérifier que la corrélation est toujours valable. Les mesures de l'intensité et de la tension correspondantes sont faites directement sur le circuit imprimé, afin d'avoir une meilleure précision de mesure,
- utilisation de corrélations différentes pour un même fil lorsque cela est nécessaire.

IV.1.2 Manipulations

La poudre est versée dans la cellule, sans être tassée. La masse de produit versé est relevée afin de déterminer une masse volumique apparente approximative (le volume de la cellule étant connu). Le fil est ensuite retendu et recentré par l'ajout d'une masselotte à son extrémité inférieure.

L'étape suivante consiste à mettre le système en équilibre thermique, en procédant comme pour l'étalonnage (température de paroi T_c , courant faible i dans le circuit).

Au temps $t = 0$, le "chauffage" est déclenché (intensité comprise entre 100 et 900 mA), ce qui démarre les acquisitions de la tension U_{AB} entre les points de soudure A et B, et de l'intensité I traversant le fil. Les variations de la résistance électrique du fil avec le temps en sont déduites aisément. Ces acquisitions sont effectuées à l'aide du système décrit au *Chapitre III §1.2* et durent entre 100 et 300 secondes puisque le régime transitoire est celui qui nous intéresse ici.

La *figure IV.2* illustre l'allure typique des courbes d'acquisition. On peut remarquer une montée par paliers de la résistance électrique au cours du temps. Ceci est dû au fait qu'au cours de l'expérience, les composants électroniques du circuit accumulent de la chaleur, et génèrent donc un courant dont l'intensité augmente régulièrement (ceci a été vérifié à l'aide d'un ampèremètre branché directement sur le circuit). La sensibilité du convertisseur analogique-numérique (qui est de 1 mV), est cependant insuffisante pour détecter ce phénomène de façon régulière, et perçoit donc une montée en courant discrète. La *figure IV.3* donne l'allure des variations de I avec le temps.

Notons que la valeur de la résistance n'est pas faussée par cette augmentation d'intensité (inférieure à 1% entre 5 et 100 s) puisque elle est calculée à chaque temps d'acquisition à partir des mesures du courant et de la tension. Lorsque ce phénomène a été observé, une

modification a été opérée sur la carte électronique, en faisant circuler en continu un courant de 800 mA dans un circuit parallèle, mais cela n'a pas éliminé totalement le problème.

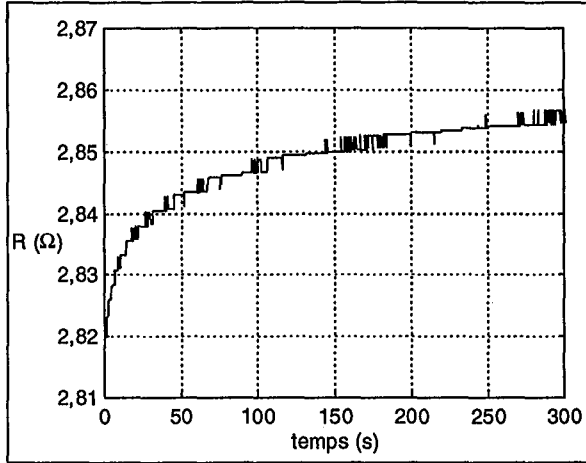
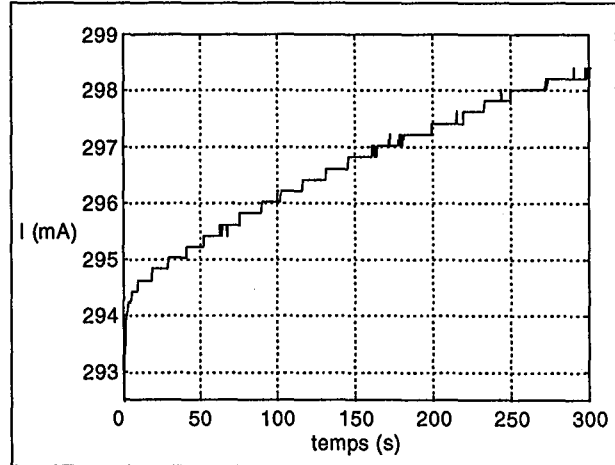


figure IV.2 Acquisition typique

figure IV.3 Variations de I

A partir des courbes $R = f(t)$ (figure IV.2) et de l'étalonnage du fil (figure IV.1), nous obtenons des courbes expérimentales donnant la température moyenne du fil entre les deux points de soudure en fonction du temps (figure IV.4). L'expérience reportée ci-dessous a été réalisée sur des grains de sépiolites, à la température initiale d'équilibre $T_0 = 16^\circ\text{C}$, et pour un courant de chauffage $I \approx 400$ mA. La droite qui figure sur ce même graphe correspond à la régression linéaire effectuée sur les points expérimentaux pour l'intervalle de temps [5;50] secondes.

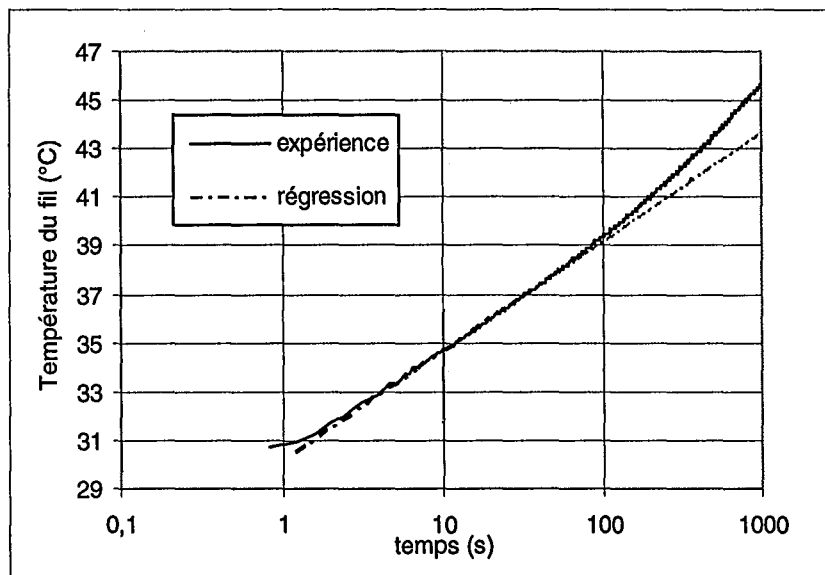


figure IV.4 Température moyenne du fil en fonction du temps logarithmique

Qualitativement, trois allures successives peuvent déjà être repérées :

La première partie de la courbe traduit la "mise en régime". Celle-ci dépend des résistances et capacités thermiques du fil, de la résistance de contact entre le fil et les grains ainsi que de l'établissement du courant (car il est difficile d'obtenir un échelon de courant parfait). Tous ces paramètres influent essentiellement sur les premiers temps de l'acquisition.

La seconde partie décrit l'allure linéaire prévue par les modèles définis au *Chapitre III*, et doit permettre théoriquement, de déterminer λ en calculant la pente correspondante du thermogramme.

Enfin, la courbe s'écarte à nouveau du modèle linéaire. Ce phénomène a été attribué dans un premier temps aux pertes thermiques occasionnées par le milieu limité. L'utilisation d'un modèle plus rigoureux pour décrire les expériences a permis une interprétation différente qui est développée par la suite (cf §IV.6).

IV.1.3 Choix de l'intensité de chauffage

En toute rigueur, l'intensité du chauffage n'influe pas sur le résultat final, à savoir la valeur de la conductivité thermique de la poudre. Cependant, plus cette intensité I est faible, plus l'intensité relative du bruit est importante. La *figure IV.5* illustre ce phénomène pour trois intensités: 200, 300 et 400 mA. Les résidus au carré entre l'intensité normée et un modèle polynomial d'ordre 2 (cf *Chapitre III § III.3*) y sont reportés pour les trois courants. En effet, au vu de la *figure IV.3*, l'augmentation de l'intensité délivrée par le générateur est assez bien décrite par un polynôme d'ordre 2, sur l'intervalle de temps qui nous concerne, tout du moins. Les intensités sont normées par la valeur moyenne de I sur l'intervalle de temps considéré, soit:

$$I_{\text{normé}}(t) = \frac{I(t)}{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N I(t_i)}$$

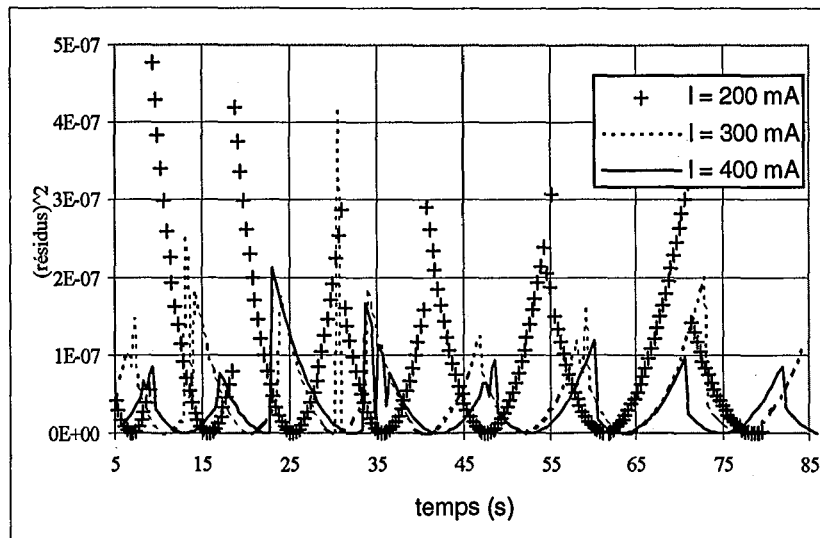


figure IV.5 Carrés des résidus du courant normé

Inversement, plus la valeur de I est importante, et plus :

- le flux de chaleur dégagé par le fil et donc les échanges thermiques avec l'extérieur augmentent
- l'écart de température $DT = (T_2 - T_1)$ entre les temps t_1 et t_2 est important. Le tableau (IV.1) donne un ordre de grandeur de cet écart pour les différentes intensités utilisées, et pour différents intervalles de temps $[t_1; t_2]$.

	[8 ; 30] s	[8 ; 50] s	[8 ; 80] s
I = 200 mA	0,5 °C	$DT < 1^\circ\text{C}$	1,1 °C
I = 300 mA	1,2 °C	$1^\circ\text{C} < DT < 2^\circ\text{C}$	2 °C
I = 400 mA	2,2 °C	$DT > 3^\circ\text{C}$	4 °C

tableau IV.1 DT en fonction de l'intensité de chauffage I et de l'intervalle $[t_1; t_2]$

Ces conséquences faisant diminuer la précision de la mesure, il a fallu trouver un compromis sur la valeur de I afin d'obtenir un signal bruité au minimum, tout en ne produisant pas un flux de chaleur trop élevé.

Toutes les expériences ont finalement été effectuées avec des courants de chauffage compris entre 200 et 400 mA. La figure IV.6 donne les valeurs de la conductivité thermique λ en fonction du temps final d'exploitation t_2 (t_1 est fixé à 8 s), pour les intensités $I = 200$ mA, et $I = 300$ mA. Ces expériences ont été réalisées respectivement sur des grains de sépiolites non

tassés et tassés, pour des températures initiales correspondantes de 48 et 26,5°C (les températures moyennes du fil sur l'intervalle $[t_1; t_2]$ sont respectivement de l'ordre de 57,5 et 42°C). Notons, en outre que ces expériences ont été exploitées avec la méthode d'exploitation "définitive" décrite au *paragraphe IV.5*

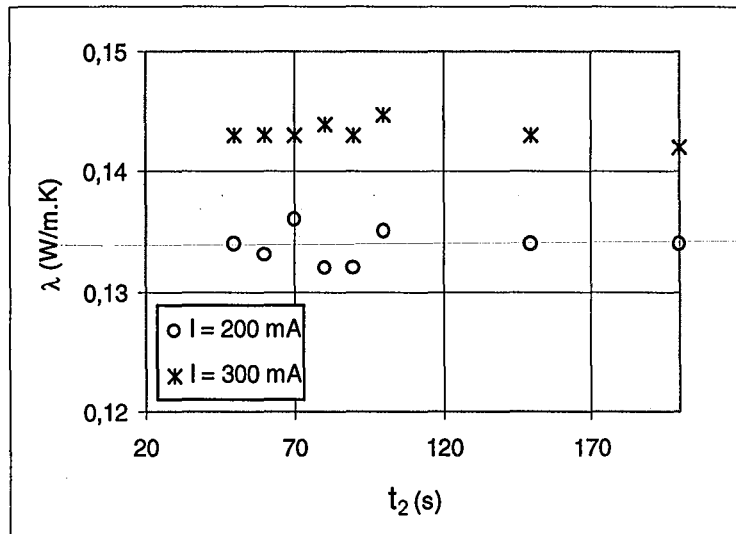


figure IV.6 Influence de l'intensité du chauffage sur la précision de la mesure

A 300 mA, les fluctuations sur λ en fonction du temps final d'exploitation t_2 sont faibles (inférieures à 2% sur l'expérience présentée ici). A 400 mA, ces variations sont encore inférieures sur l'ensemble des expériences réalisées, puisque l'intensité relative du bruit est d'autant diminuée. Par contre, à 200 mA, les variations de λ sont presque de l'ordre de 3% pour l'exemple présenté ici, mais pour certaines expériences ces variations peuvent atteindre 25% aux faibles valeurs de t_2 . En effet, si l'expérience est exploitée sur des intervalles courts ($t_2 < 50$ s), l'influence relative du bruit sur les mesures est importante. Par contre, plus l'intervalle est augmenté, plus les fluctuations du courant se compensent, et la valeur de λ devient stable. L'utilisation d'un courant de 200 mA donnant les résultats les moins précis, nous avons fini par limiter son utilisation à la détermination de la conductivité thermique aux températures les plus basses pour lesquelles le flux de chaleur doit être faible (le système de réfrigération permet au mieux d'obtenir une température initiale $T_0 = 4^\circ\text{C}$). De ce fait, les expériences à 200 mA ont été menées sur des temps plus longs, et été exploitées avec plus de précautions, en vérifiant systématiquement la stabilité de la valeur de la conductivité thermique sur différents intervalles.

Les corrélations reportées en fin de chapitre regroupent des expériences effectuées à différentes intensités sur tous les produits étudiés. Globalement, dans la gamme de courants utilisés, les résultats sont cohérents lorsque les variations de la puissance de chauffage ont été prises en compte, et que l'intervalle d'exploitation a été judicieusement choisi. La suite de l'étude explique en détail la démarche correspondante qui a été retenue.

IV.1.4 Variations de la puissance de chauffage

Au cours d'une expérience, la puissance de chauffage q augmente proportionnellement à la résistance électrique du fil R , donc à la température. L'instabilité du courant de chauffage que nous avons signalée précédemment accentue ce phénomène. Lors d'une exploitation classique (cf Chapitre III), cette puissance est considérée comme constante. Elle est calculée en moyennant les termes $R.I^2$ sur l'intervalle d'exploitation $[t_1, t_2]$. L'erreur qui en résulte a été corrigée en adoptant un modèle qui intègre une puissance non constante au cours du temps. Ce modèle est développé au (§ IV.4.2) de ce chapitre. Pour l'expérience présentée sur la figure IV.7 et utilisant une intensité de 300 mA, l'augmentation de puissance entre 5 et 100 secondes est de 3%, et n'excède pas 5% sur l'ensemble des expériences. Ces variations qui semblent faibles peuvent cependant avoir des répercussions non négligeables sur les résultats, comme nous le verrons par la suite.

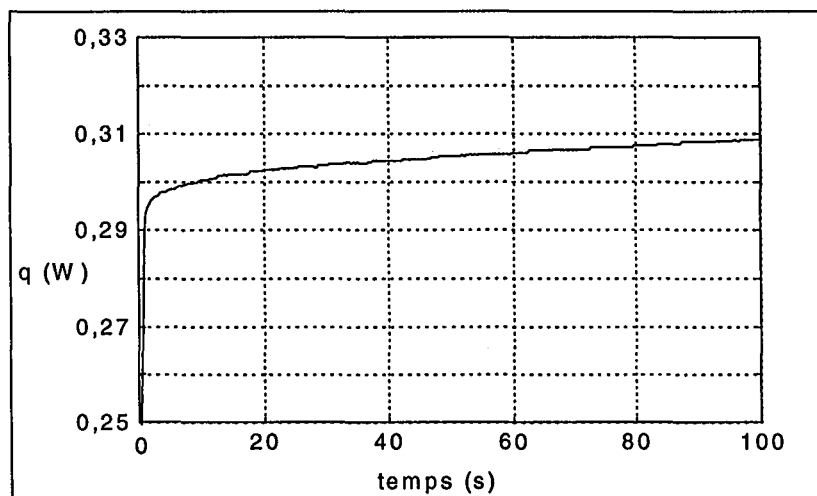


figure IV.7 Variations de la puissance de chauffage au cours de l'expérience

IV.2. Produits utilisés pour les mesures

Les quatre produits sur lesquels les mesures ont été effectuées sont présentés ci-dessous. Ils ont été retenus pour différentes raisons développées ici, et le tableau présenté en (Annexe IV.2) récapitule toutes les données disponibles les concernant.

IV.2.1 Billes de verre

Le choix de réaliser des mesures sur des billes de verre était guidé par plusieurs objectifs :

Ce sont des particules sphériques dont la granulométrie est presque monodispersée. La distribution de tailles de particules est donnée en (Annexe IV.3). La taille moyenne des billes est comprise entre 70 et 110 μm . Ces caractéristiques sont proches de celles imposées dans différents modèles de calcul de la conductivité thermique disponibles dans la littérature (cf Chapitre I). Cela rend possible la comparaison des valeurs expérimentales et calculées.

Par ailleurs, de nombreuses mesures expérimentales ont été réalisées sur des billes de verre par la méthode du fil chaud, ou par d'autres méthodes. Il était de ce fait intéressant de pouvoir comparer nos résultats à ceux d'autres auteurs. Le *paragraphe IV.7* de ce chapitre présente les résultats essentiels de cette étude comparative.

IV.2.2 Attapulgite - sépiolites

Ce sont des minéraux argileux fibreux, utilisés dans l'industrie comme supports d'insecticides et de fongicides. Leur porosité interne est très élevée, et ils sont très sensibles à l'humidité. Ces produits nous ont été fournis par un industriel, du fait de leur intérêt pour l'étude relative à la sûreté des stockages développée au Chapitre V. En effet, au cours de stockages en silo du produit formulé (support + produit actif adsorbé), il s'est produit à plusieurs reprises des montées en température allant parfois jusqu'à l'incandescence.

IV.2.3 Dioxyde de Titane : TiO_2

Les produits précédents ayant des conductivités thermiques du même ordre de grandeur, il nous a paru intéressant d'étudier un produit dont la valeur de λ était sensiblement différente. Ceci nous a permis d'étendre la procédure d'exploitation à une gamme plus large de conductivités thermiques.

IV.3. Simulations destinées à la mise au point du protocole d'exploitation des expériences

IV.3.1 Introduction

La première méthode d'exploitation des mesures expérimentales que nous avons adoptée consiste à calculer la pente sur l'intervalle linéaire $[t_1; t_2]$ du thermogramme (cf *Chapitre III*). En pratique, cette méthode s'avère trop imprécise, car l'intervalle $[t_1; t_2]$ varie suivant les conditions expérimentales. L'erreur qui en résulte sur les valeurs de λ (cf § *IV.4.1*) nous a amenés à modéliser l'expérience par le modèle réel (*Chapitre III*, §2.3.4) qui intègre les caractéristiques du fil, la résistance de contact entre le fil et les grains, et le milieu limité. L'objectif est d'en déduire une procédure et un intervalle d'exploitation fiables. Les simulations présentées ci-après résument les résultats de cette étude, après l'énumération des données numériques utilisées pour les simulations.

IV.3.2 Données utilisées pour les simulations

En vue d'utiliser des valeurs vraisemblables pour les simulations, des mesures de diffusivité et capacité thermiques ont été effectuées sur chacun des produits.

IV.3.2.1 Mesure de diffusivités thermiques

Nous avons mesuré les diffusivités thermiques au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée. Celles-ci utilisent la méthode de l'éclair (ou méthode flash) (cf *Chapitre II*, § 2.2.1). La poudre est placée dans un creuset de la forme d'un cylindre plat (épaisseur: 8,8 mm, diamètre intérieur: 2,8 cm), au fond duquel un thermocouple relève les variations de température. Sur la face avant de l'échantillon, un flash lumineux est généré par un tube à éclats au temps initial qui correspond à l'état d'équilibre thermique du système. Le flash déclenche l'acquisition de température. Pour les poudres transparentes ou partiellement transparentes, les mesures ont été réalisées en recouvrant la face avant de peinture noire, ou d'une feuille d'aluminium peinte en noir. Les profils de température sont directement stockés sur disquette et exploitées par un logiciel mis au point au *LEMMA*. Celui-ci est basé sur le modèle de Degiovanni explicité au *Chapitre II*. Il permet d'obtenir directement la valeur de la

diffusivité thermique à partir des thermogrammes expérimentaux. Un thermogramme expérimental concernant la poudre d'Attapulgite est reporté en (Annexe IV.4).

IV.3.2.2 Mesure de capacités calorifiques massiques

Les mesures ont été réalisées au sein du laboratoire de chimie minérale de l'INSA de Lyon par calorimétrie différentielle. Les corrélations donnant les valeurs des capacités thermiques massiques en fonction de la température pour chacun des produits utilisés sont reportées en (Annexe IV.5).

IV.3.2.3 Données relatives au fil de platine

D'après le Handbook^[38], les caractéristiques du platine pur sont les suivantes :

- conductivité thermique : $\lambda_{\text{platine}}(300 \text{ K}) = 73,4 \text{ W/m.K}$
- masse volumique : $\rho_{\text{platine}}(20^\circ\text{C}) = 21,45.10^3 \text{ kg/m}^3$
- capacité calorifique massique pour $273 \text{ K} < T < 1873 \text{ K}$:

$$C_p(\text{platine}) = 5,92 + 1,16.10^{-3} \cdot T(\text{K}) \text{ cal/mol.K}$$

- masse molaire du platine : 195,23 g/mol

- dimensions des fils utilisés pour les expériences :

- diamètre : $d_0 = 0,1 \text{ mm}$
- longueur moyenne pour l'ensemble des fils: $\ell = 0,2 \text{ m}$

Pour chaque fil, la longueur entre les deux points de soudure est mesurée à l'aide d'un cathétomètre.

IV.3.2.4 Résistances de contact :

Afin d'utiliser des valeurs plausibles pour la résistance de contact \tilde{R}_c , cette grandeur n'étant pas accessible expérimentalement de façon directe, nous l'avons estimée dans un premier temps pour les conditions les plus défavorables : Ce sont celles où le contact entre le fil et les grains est nul et où un mince film d'air enveloppe le fil sur toute sa surface. En considérant une couche d'air d'épaisseur égale au rayon des grains, les valeurs de \tilde{R}_c obtenues varient entre 20 et 60 (1/W.K⁻¹) suivant les produits. Les calculs correspondants sont développés en

(Annexe IV.6). Par la suite, nous avons pu estimer plus précisément les valeurs de la résistance de contact en identifiant les thermogrammes expérimentaux et ceux issus des simulations.

IV.3.3 Influence des paramètres physiques sur l'exploitation des mesures

IV.3.3.1 Présentation de la méthode

La température adimensionnelle est toujours définie comme suit :

$$T^*(t) = \frac{T'(t)}{\left(\frac{q_L}{\pi \cdot \lambda}\right)} = \frac{T(t) - T_0}{\left(\frac{q_L}{\pi \cdot \lambda}\right)}$$

Si l'on définit une résistance de contact adimensionnelle R_c^* par : $R_c^* = \tilde{R}_c \cdot (\pi \lambda \ell)$, ce qui revient à comparer les résistances globales au flux de chaleur dues, au contact d'une part, et à la poudre d'autre part, le modèle semi-idéal présenté au *Chapitre III* est décrit par l'équation :

$$T_{s-id}^*(t) = R_c^* + \frac{1}{4} \cdot \ln\left(\frac{4t^*}{c}\right) = R_c^* + T_{id}^* \quad (IV.2)$$

où le temps adimensionnel t^* est défini par : $t^* = a \cdot t / r_0^2$.

Afin d'illustrer les différences entre les trois modèles théoriques retenus, la *figure IV.8* présente des simulations effectuées sur de l'Attapulгите utilisant les modèles idéal, semi-idéal et réel. Comme nous l'avons vu au *Chapitre III*, dès lors qu'il existe une résistance de contact entre le fil et les grains, le thermogramme expérimental et celui calculé par le modèle idéal seront toujours décalés, même aux temps longs, mais leurs pentes respectives seront identiques. Le modèle semi-idéal, qui ne diffère du précédent que par le fait qu'il intègre cette résistance, sera quant à lui confondu avec l'expérience. Ces conclusions et la *figure IV.8* expliquent également l'erreur qui est faite lorsque la diffusivité thermique est déterminée en extrapolant l'ordonnée à l'origine du thermogramme expérimental, et en l'identifiant au terme constant du modèle idéal. Rappelons en outre, que t_1 désigne le temps à partir duquel il est possible d'identifier les modèles réel et semi-idéal avec une erreur acceptable.

Pour déterminer t_1 de façon précise, et avec la même précision pour tous les cas, il nous a paru intéressant de calculer, à chaque pas de temps de la simulation, un rapport adimensionnel dT^* . Ce rapport traduit l'écart entre le modèle réel calculé par l'équation (III.18) pour lequel la température adimensionnelle sur le fil est notée $T^*_{réel}$, et le modèle semi-idéal défini précédemment, soit :

$$dT^* = \frac{T^*_{s-id}(t) - T^*_{réel}(t)}{T^*_{s-id}(t)} \tag{IV.3}$$

Dans la suite de cette étude, le paramètre dT^* sera utilisé pour quantifier la précision de l'exploitation. Celle-ci sera définie par $dT^*(t_1)$.

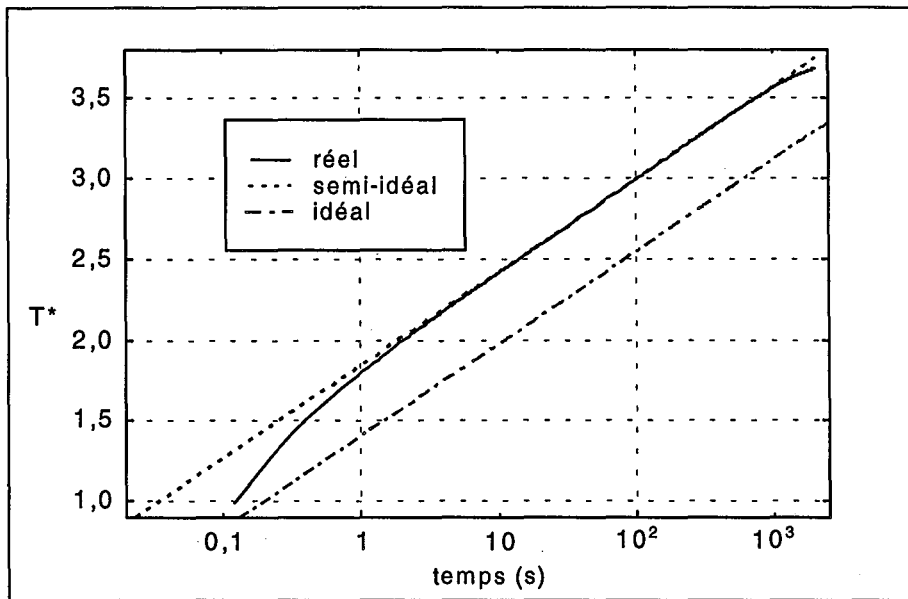


figure IV.8 Simulation des différents modèles pour des grains d'attapulgite

IV.3.3.2 Influence de R_c^* et C^*

Afin de mener une étude commune à tous les produits, qui englobe à la fois la conductivité thermique, la résistance de contact, et la capacité thermique du fil, les simulations ont été effectuées en faisant varier les deux paramètres adimensionnels R_c^* et $C^* = \frac{(\rho c_p)_{fil}}{(\rho c_p)}$. Notons

que les paramètres physiques liés au fil étant connus, ils n'ont pas fait l'objet d'une étude paramétrique poussée. Pour chacune des simulations présentées ci-dessous, le profil $T^*_{réel}$ en

fonction de t^* est calculé, et les variations de dT^* sont tracées en fonction du temps adimensionnel t^* .

Les résultats sont reportés sur les figures IV.9 à IV.12.

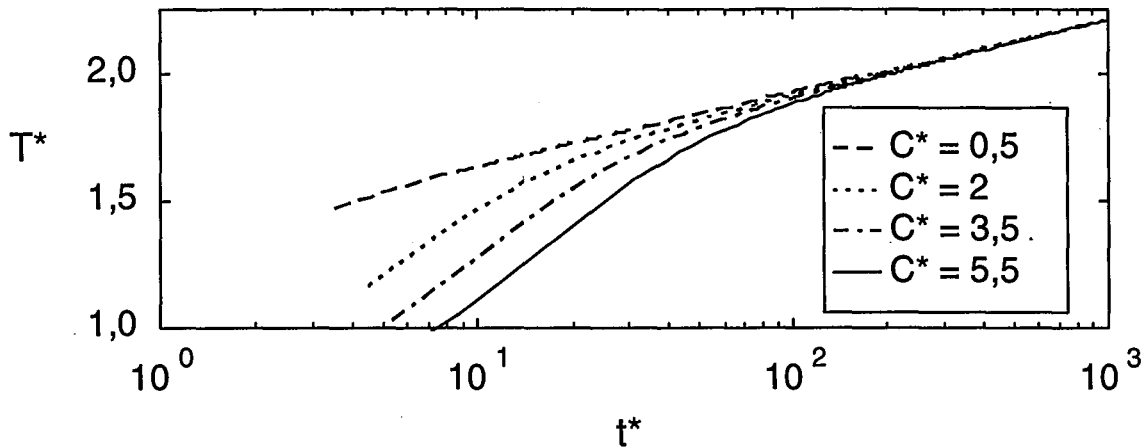


figure IV.9 $T^*_{\text{réel}}$ en fonction de t^* ($R_c^* = 1,5$)

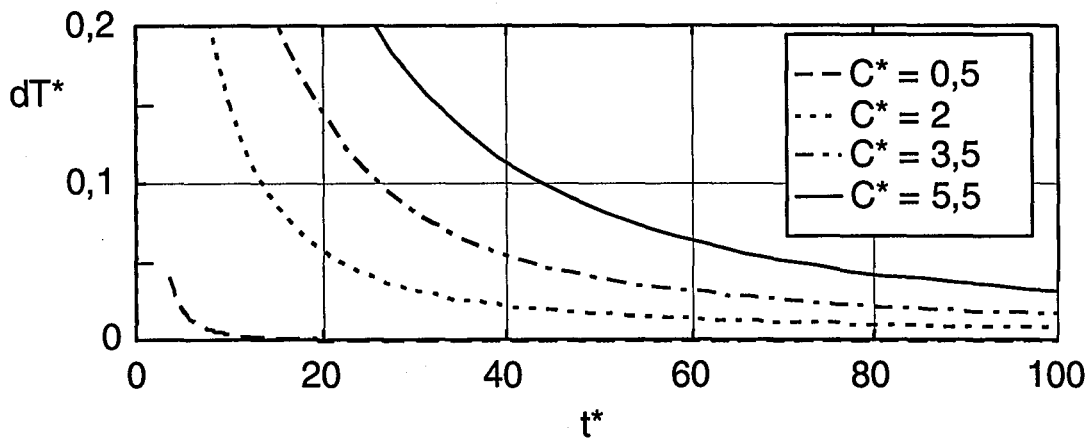


figure IV.10 dT^* en fonction de t^* ($R_c^* = 1,5$)

La figure IV.9 illustre bien l'influence de la capacité thermique adimensionnelle sur la première partie des profils de température. Aux valeurs élevées de C^* , l'accumulation de chaleur au sein du fil est importante, ce qui retarde le transfert de chaleur vers le milieu poreux.

Les courbes de la figure IV.10 résultent du calcul de dT^* à partir des simulations précédentes (figure IV.9). Elles permettent de déterminer pour une précision dT^* donnée, les temps initiaux adimensionnels t_1^* de l'exploitation aux valeurs correspondantes de C^* . Par exemple, pour une

adimensionnels t_1^* de l'exploitation aux valeurs correspondantes de C^* . Par exemple, pour une précision $dT^* = 5\%$, l'exploitation devra commencer à $t_1^* = 22$ si $C^* = 2$, et à $t_1^* = 70$ si $C^* = 5,5$.

De même, l'augmentation de la résistance de contact adimensionnelle (figure IV.11) accentue le décalage par rapport au modèle idéal, comme les calculs le laissent présager. Dans ce cas également, pour atteindre une précision donnée, le temps initial t_1^* est d'autant plus long que la valeur de R_c^* est élevée.

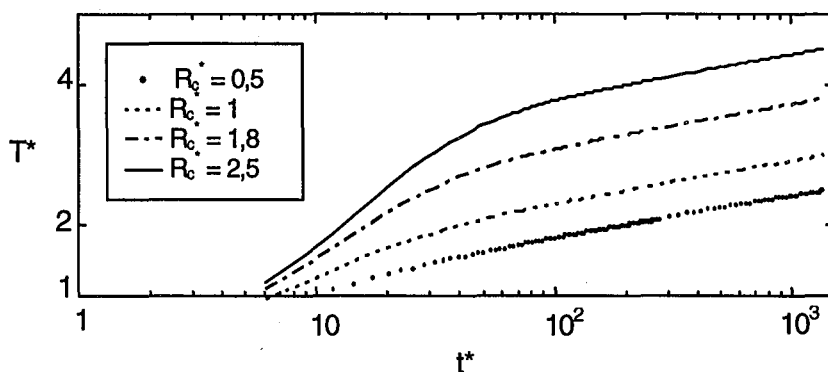


figure IV.11 $T^*_{réel}$ en fonction de t^* ($C^* = 4$)

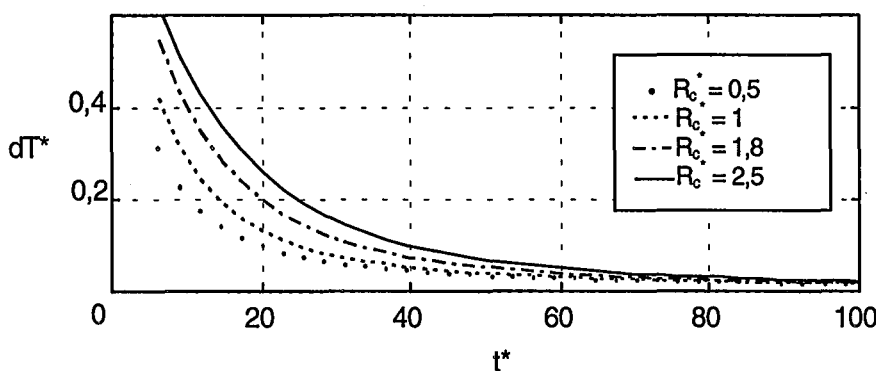


figure IV.12 dT^* en fonction de t^* ($C^* = 4$)

Ainsi, chaque précision dT^* sera atteinte à différents temps adimensionnels, qui dépendent de C^* et R_c^* , ce qui permet de conclure qu'il est nécessaire de bien estimer ces paramètres pour une exploitation fiable des résultats basée sur l'identification de l'expérience et des modèles idéal ou semi-idéal.

IV.3.3.3 Influence de λ et R_c sur le temps initial d'exploitation t_1

L'utilisation de la résistance de contact adimensionnelle R_c^* a permis d'étudier les influences cumulées de la conductivité thermique et de la résistance de contact. Cependant, il est intéressant également de différencier leurs influences respectives sur la prévision de l'intervalle d'exploitation pour une précision donnée. Les courbes présentées ci-dessous (figure IV.13) ont été obtenues à partir des simulations précédentes effectuées sur le paramètre adimensionnel R_c^* suivant la démarche suivante : Si l'on se fixe \tilde{R}_c et dT^* , et en prenant pour λ différentes valeurs $\lambda_{(1)}$, $\lambda_{(2)}$, $\lambda_{(3)}$, ..., les courbes fournissent les temps adimensionnels correspondants $t_{1(1)}^*$, $t_{1(2)}^*$, $t_{1(3)}^*$, ... permettant de calculer les temps "réels" de début d'exploitation : $t_{1(1)}$, $t_{1(2)}$, $t_{1(3)}$, ... Ceci a été répété pour $\tilde{R}_c = 5, 15$ et 35 (W/K)⁻¹ alors que la précision a été conservée à $dT^* = 0,5\%$.

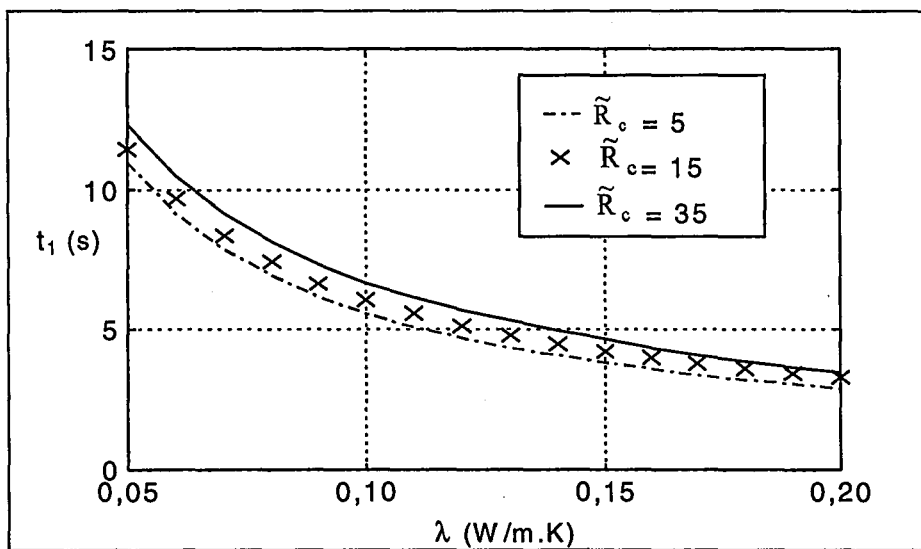


figure IV.13 Influence de λ et \tilde{R}_c sur le temps initial d'exploitation ($C^* = 4$)

Influence de la conductivité thermique effective λ :

D'après la figure IV.13, le temps initial d'exploitation diminue lorsque λ , et donc a , augmentent. Pour une même précision de $dT^* = 0,5\%$, l'exploitation pourra commencer à $t_1 = 5$ s si $\lambda = 0,14$ W/m.K, alors qu'il faudra attendre 10 secondes si $\lambda = 0,06$ W/m.K. L'augmentation de la conductivité et donc de la diffusivité thermique induisant une propagation de chaleur plus

rapide, ce résultat est cohérent puisque le système atteint plus rapidement le modèle semi-idéal. Ce résultat est fondamental et il montre clairement l'utilité d'une étude telle que celle-ci pour déterminer un intervalle d'exploitation et donc des valeurs de conductivité thermique effective fiables et précises.

Influence de la résistance de contact R_c :

L'influence de la valeur de la résistance de contact est moins marquée, puisque les courbes correspondant à $\tilde{R}_c = 5, 15$ et 35 (W/K)^{-1} ne donnent pas de grosses différences sur t_1 .

Par ailleurs, sur l'ensemble des produits étudiés, les plus grosses particules sont celles de sépiolites et d'attapulgite, et elles génèrent donc le contact le moins parfait avec le fil. Cette conclusion intuitive a été confirmée par identification de profils de température expérimentaux et simulés. Les résistances de contact sont respectivement de l'ordre de 28 et 16 (W/K)^{-1} , pour ces produits, et nous avons choisi de prendre une résistance de contact intermédiaire $\tilde{R}_c = 15 \text{ (W/K)}^{-1}$ pour les simulations qui vont être présentées dans la suite de cette étude. Celles-ci permettront de définir l'intervalle d'exploitation pour chacun des produits utilisés (cf § IV.4.1.1). Cette valeur de \tilde{R}_c a été retenue pour l'ensemble des produits, même si elle revient à largement surestimer la valeur réelle de la résistance de contact dans certains cas.

IV.3.3.4 Influence des transferts thermiques aux parois sur le temps final d'exploitation t_2

Les paramètres précédents influent essentiellement sur la première partie du thermogramme, et donc sur le temps initial d'exploitation. Aux temps longs, les échanges thermiques avec l'extérieur vont à nouveau séparer les modèles réel et semi-idéal, à partir du temps t_2 qui définit la fin de l'identification de ces deux modèles. La *figure IV.14* présente les thermogrammes simulés pour des valeurs extrêmes du coefficient de transfert ($h_{\text{ext}} \rightarrow 0$ et $h_{\text{ext}} \gg 1$) afin de visualiser qualitativement les effets du milieu limité sur le thermogramme.

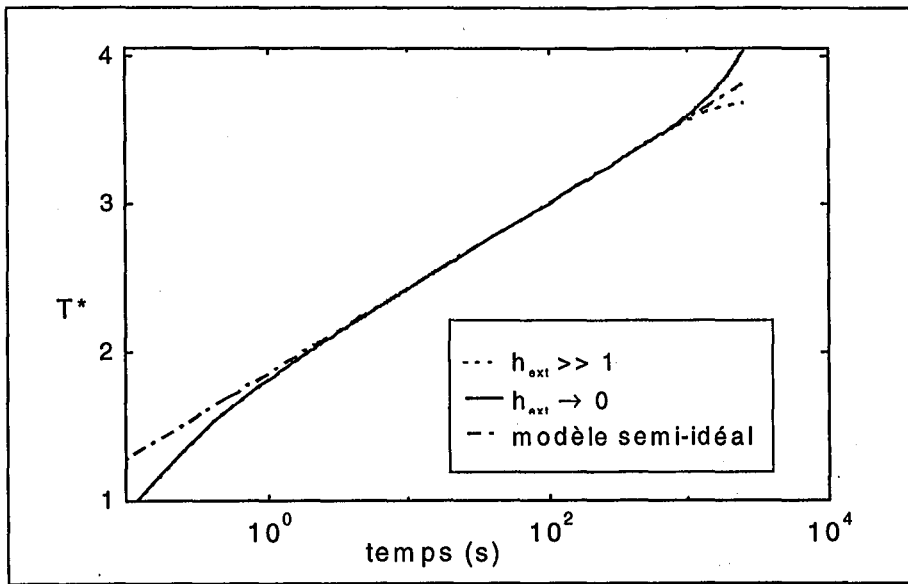


figure IV.14 Influence du coefficient de transfert sur le thermogramme simulé

Quelque soit la valeur de h_{ext} , les effets du transfert thermique à la paroi sont visibles au même moment, à une durée d'expérience supérieure à 500 s. Logiquement, si $h_{ext} \rightarrow 0$, la cellule est quasi-adiabatique, et la température du fil augmente. Aux valeurs élevées de h_{ext} , c'est l'inverse qui est observé. L'évolution correspondante de dT^* pour ces différentes conditions à la paroi, montre cependant que ces effets seront plus rapides pour les valeurs extrêmes du coefficient de transfert ($h_{ext} \rightarrow 0$ ou $h_{ext} \gg 1$)

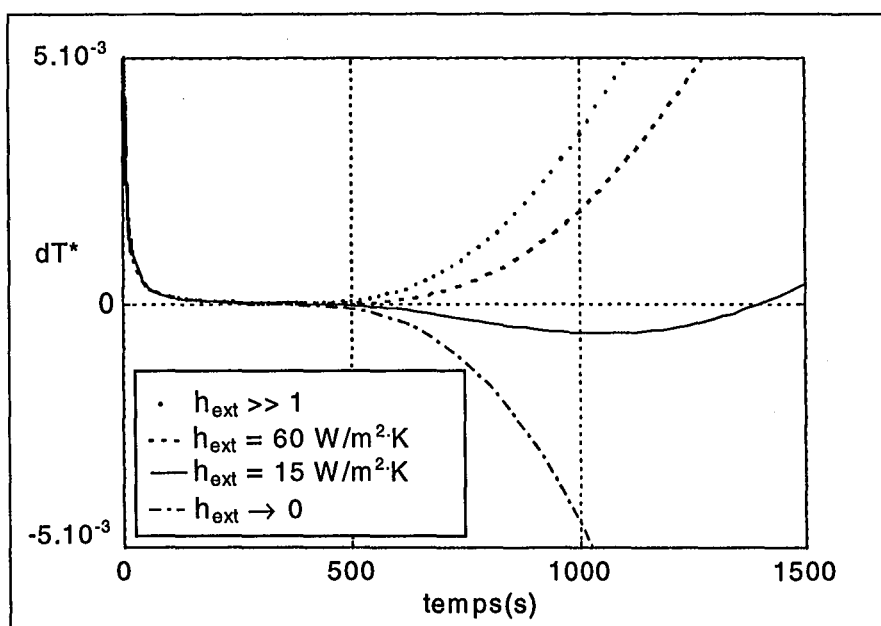


figure IV.15 dT^* en fonction du temps, pour différents coefficients de transfert à la paroi

Dans notre cas, la partie exploitable du thermogramme est suffisamment longue pour réaliser une identification précise avant les effets thermiques du milieu limité. Cela confirme les résultats de Zhang^[36]. Celui-ci a étudié l'influence du rapport e^* de l'épaisseur du milieu poreux sur le rayon de la sonde, soit $e^* = (r_1 - r_0)/r_0$. Il a montré que pour $e^* < 10$, le thermogramme ne comporte pas de partie linéaire, et qu'il n'est donc pas possible de déterminer la conductivité thermique par identification au modèle idéal. Par contre, toujours d'après ce même auteur, dès que $e^* > 50$, l'influence du milieu limité devient négligeable. Pour notre système expérimental, la valeur du paramètre e^* est de 499 et l'identification est possible jusqu'à des temps $t \leq 500$ s. La conclusion essentielle de ce paragraphe est que le temps final d'exploitation t_2 n'est donc pas "limité" par les échanges thermiques aux parois.

IV.4. Résultats expérimentaux - Exploitation

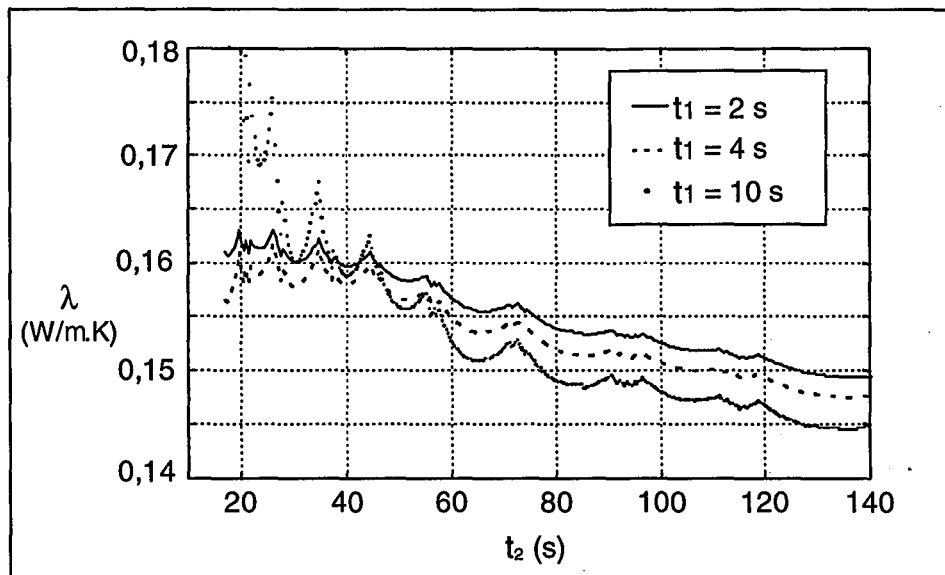
IV.4.1 Intervalle d'exploitation

Au départ, l'exploitation des courbes donnant la température du fil en fonction du logarithme du temps reposait sur le modèle idéal. Le choix de l'intervalle sur lequel la pente était calculée se faisait de manière systématique entre 2 et 30 secondes, afin de satisfaire le compromis suivant :

- éviter les pertes thermiques, donc t_2 pas trop grand
- minimiser l'écart des températures entre les temps t_1 et t_2 , ce qui revenait à considérer des temps d'acquisition assez rapprochés.
- respecter la condition sur le nombre de Fourier (cf *Chapitre III, § 2.1.1*), donc ne pas prendre des temps d'acquisition trop courts.

Cependant, une comparaison avec des valeurs de λ obtenues sur d'autres intervalles d'exploitation a montré des différences qu'il nous fallait expliquer. Ceci nous a conduit à modéliser l'expérience, afin de déterminer un intervalle d'exploitation correct, et à prendre en compte les variations de la puissance de chauffage au cours du temps. Ce dernier point fait l'objet du (§ *IV.4.2*) de ce chapitre.

La *figure IV.16*, illustre les écarts observés sur la valeur de λ en fonction de l'intervalle $[t_1; t_2]$, pour une même expérience réalisée sur des billes de verre.

figure IV.16 Influence de l'intervalle d'exploitation $[t_1; t_2]$ sur λ

Théoriquement, l'exploitation à partir de 10 s laisse attendre les valeurs les plus précises de la conductivité thermique. Cependant, pour des temps finaux t_2 inférieurs à 35 s, l'intervalle d'exploitation est trop resserré, et l'identification est faite sur un nombre de valeurs expérimentales trop faibles, ce qui explique les fluctuations sur la valeur de la conductivité thermique effective λ . Inversement, lorsque t_2 devient supérieur à 60 s, l'expérience diverge à nouveau du modèle linéaire, du fait des variations de la puissance, dans un premier temps, puis du fait des pertes thermiques pour les temps longs. Pour des valeurs intermédiaires de t_2 , λ garde une valeur sensiblement stable. Lorsque $t_1 = 2$ ou 4 s, les valeurs de la conductivité thermique sont relativement stables lorsque le temps final d'identification t_2 est inférieur à 50 s. Au delà, l'exploitation n'est plus fiable, pour les mêmes raisons que précédemment (puissance variable, pertes thermiques). Rappelons également que le temps initial d'exploitation dépend de la valeur de λ . Pour les billes de verre, ce paramètre est de l'ordre de 0,16 W/m.K, et l'identification peut commencer pour des temps très courts, comme le montre la *figure IV.18*. Cependant, dans le cas du dioxyde de Titane pour lequel la conductivité thermique est de l'ordre de 0,06 W/m.K, l'identification ne peut se faire avant 8 s. Cela fait l'objet du paragraphe suivant, où les temps initiaux d'exploitations sont définis pour chacun des produits que nous avons utilisé pour nos expériences.

IV.4.1.1 Temps initial d'exploitation t_1

Le temps initial d'exploitation t_1 est, comme nous l'avons vu au § IV.3.3.2, dépendant des valeurs de R_c^* et C^* , et de la précision dT^* désirée. Ces conclusions générales nous ont permis de choisir un temps initial d'exploitation $t_1 = 8$ s commun à tous nos produits et à toutes les conditions expérimentales. Il a été défini de façon à obtenir une erreur inférieure à 0,6% par rapport au modèle semi-idéal dans tous les cas (figure IV.18). Pour chaque produit, les paramètres R_c^* et C^* ont été estimés dans les conditions les plus défavorables :

- résistance de contact de 15 (W/K)^{-1} pour l'ensemble des produits
- conductivité thermique correspondant à une valeur minimale pour chaque produit
- propriétés thermiques du fil calculées à basse température.

Les figures IV.17 et IV.18 regroupent les résultats correspondants pour les billes de verre, les poudres de sépiolite et d'attapulgite, et TiO_2 .

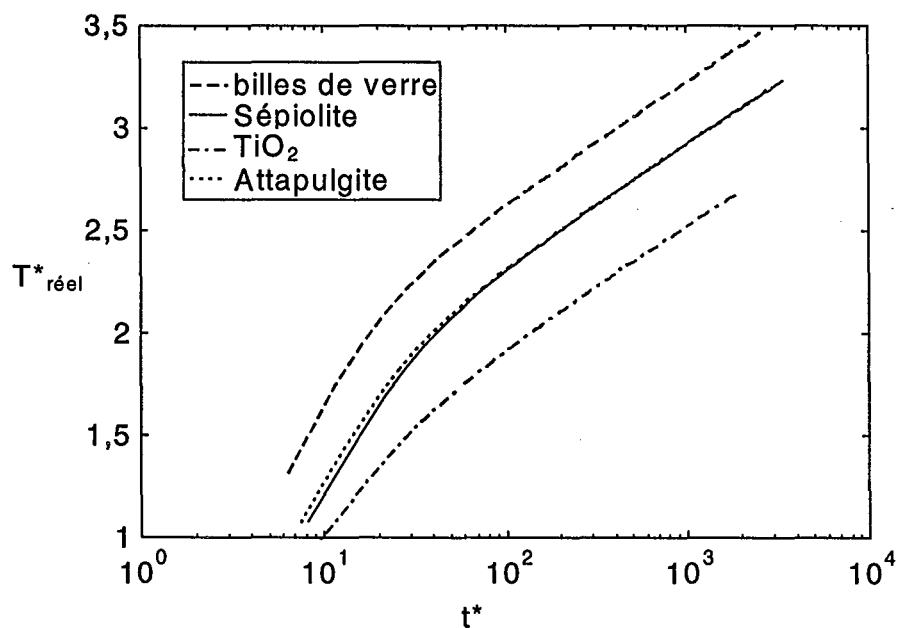


figure IV.17 T^* en fonction de t^* pour tous les produits

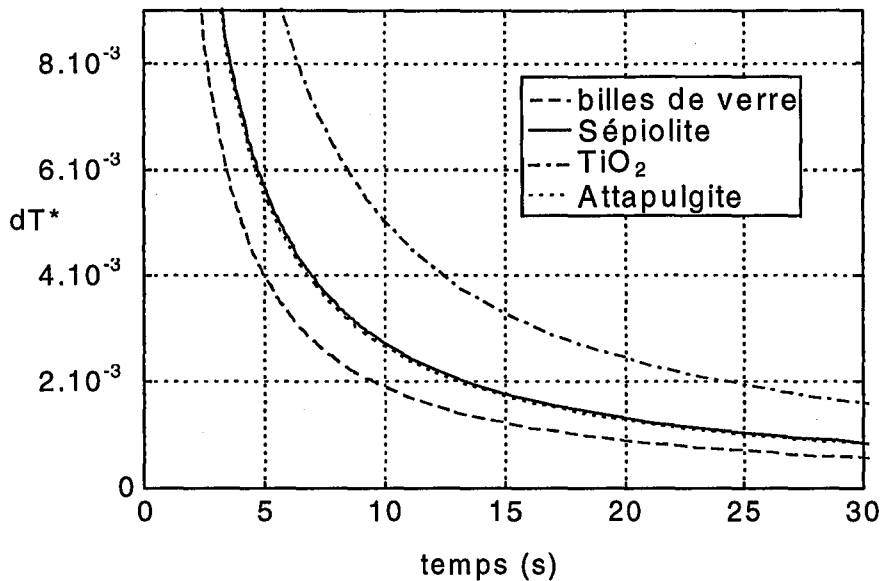


figure IV.18 dT^* en fonction de t pour tous les produits

Pour les billes de verre dont la conductivité thermique effective est la plus élevée, l'identification peut se faire dès $t_1 = 5$ s, avec une précision par rapport au modèle semi-idéal de 0,4%. Pour cette valeur de t_1 , les simulations sur le dioxyde de Titane s'écartent du modèle semi-idéal de plus de 0,8%. Afin de définir un protocole commun d'exploitation pour tous les produits, nous nous sommes basés sur ce dernier produit pour définir le temps initial d'exploitation pris égal à 8 s. Cela correspond à un écart $dT^* = 0,6\%$ pour le TiO_2 , alors que pour les sépiolites et l'attapulгите, $dT^* = 0,3\%$, et pour les billes de verre, $dT^* \approx 0,2\%$.

IV.4.1.2 Temps final d'exploitation

Comme nous l'avons vu précédemment, les simulations (cf figure IV.14) prévoient à partir de t_1 , et jusqu'à des temps inférieurs à 500 s, un comportement linéaire, lorsque la conductivité thermique est de l'ordre de celles des produits que nous étudions ($0,05 < \lambda < 0,2$ W/m.K). Expérimentalement, la partie linéaire de nos thermogrammes est beaucoup moins longue que ne le prévoient les simulations. En outre, cette linéarité n'est jamais rigoureusement observée puisque les thermogrammes présentent tout de même une légère incurvation sur la partie considérée comme linéaire. La prise en compte des variations de puissance dans notre modèle a expliqué ce phénomène et permis de faire coïncider les temps t_2 expérimentaux et calculés. Le paragraphe suivant est consacré à cette étude complémentaire.

IV.4.2 Correction de la variation de la puissance de chauffage

Comme nous l'avons signalé à plusieurs reprises, la puissance dégagée par le fil varie au cours du temps, alors que le modèle idéal suppose que ce paramètre est constant. Cela génère nécessairement une erreur supplémentaire, lors de l'identification de l'expérience au modèle idéal, et donc de la détermination de la conductivité thermique effective. Cette erreur a été corrigée en identifiant les expériences à un modèle qui intègre les variations de q avec le temps. Ce modèle a été obtenu, à partir de la solution du modèle idéal, et par interpolation des variations de la puissance dégagée par le fil au cours du temps, comme cela est développé dans ce qui suit.

IV.4.2.1 Détermination de la réponse du système à une puissance quelconque

La réponse du système expérimental à un échelon de puissance d'intensité q_0 peut se mettre sous la forme ci-dessous, si l'on adopte les conditions du modèle semi-idéal (Chapitre III, équation (III.25)) :

$$\forall t > 0 \quad T'_t = a_0 + a_1 \cdot \ln(t)$$

La réponse en température T'_δ à une brève impulsion d'intensité q_0 (type dirac), est alors déduite de la précédente par dérivation par rapport au temps:

$$\forall t > 0 \quad T'_\delta = \frac{a_1}{t}$$

De même, il est possible de calculer la réponse à toute impulsion de la forme $q(t)$, par le produit de convolution suivant^[37]:

$$T' = \int_0^t q^*(t) \cdot T'_\delta(t - \tau) \cdot d\tau \quad (\text{IV.4})$$

où $q^*(t)$ désigne la puissance q normée par la puissance q_0 .

Afin de reproduire la variation de puissance de notre système expérimental, nous avons envisagé les cas où $q(t)$ décrit une rampe linéaire ou polynomiale à partir de q_0 (figure IV.19).

Les expressions correspondantes de la réponse T' ont été calculées à partir de la formule (IV.4) que l'on intègre par parties.

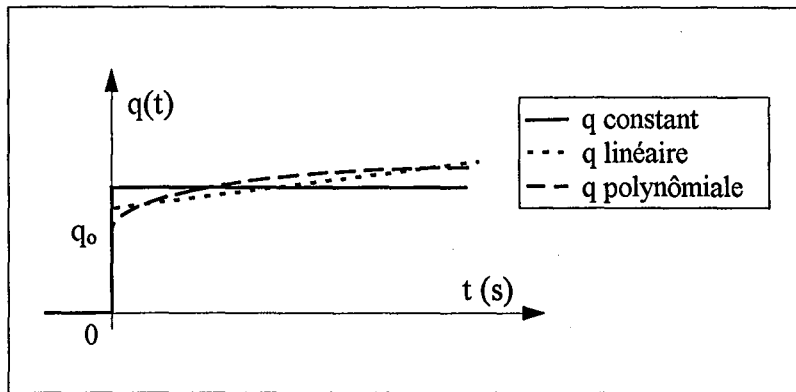


figure IV.19 Modèles de variation de q en fonction du temps

- $q(t)$ linéaire : $q^*(t) = \alpha \cdot t + 1$

$$T' = a_0 + \alpha \cdot (a_0 - a_1) \cdot \ln(t) + a_1 \cdot q^*(t) \cdot \ln(t) \quad (\text{IV.5})$$

- $q(t)$ polynomiale : $q^*(t) = \beta \cdot t^2 + \alpha \cdot t + 1$:

$$T' = a_0 + \alpha \cdot (a_0 - a_1) \cdot \ln(t) + a_1 \cdot q^*(t) \cdot \ln(t) + \beta \cdot (a_0 - \frac{3}{2} a_1) \cdot t^2 \quad (\text{IV.6})$$

Rappelons enfin, que la valeur de la puissance pour un modèle à q constante est obtenue en moyennant les termes $q(t)$ de l'expérience sur l'intervalle de temps considéré.

En pratique, les paramètres α et β sont déterminés par une régression polynomiale des moindres carrés qui minimise l'écart entre les variations expérimentales et calculées de la puissance au cours d'une expérience. Les résidus correspondants obtenus pour les trois modèles q constant, q linéaire et q polynomiale sont définis par : $Dq = (q_{\text{expérience}} - q_{\text{modèle}})$. Les figures IV.20 (a) et IV.20 (b) reportent respectivement les variations de ces résidus et des carrés de ces résidus au cours d'une expérience. L'analyse des tracés correspondants nous a fait retenir le modèle polynomial, et ce, pour deux raisons :

- la valeur des résidus au carré est minimale pour ce modèle qui décrit donc l'expérience de façon très satisfaisante
- le biais y est quasiment nul (contrairement au modèle à q constante où ce biais est très important)

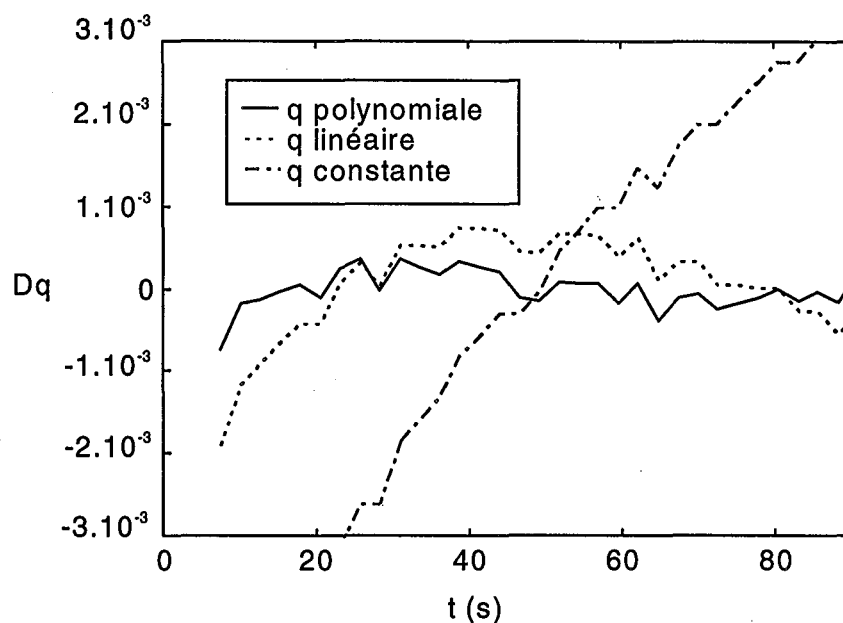


figure IV.20 (a) Variation des résidus entre la puissance Joule expérimentale et celle des différents modèles

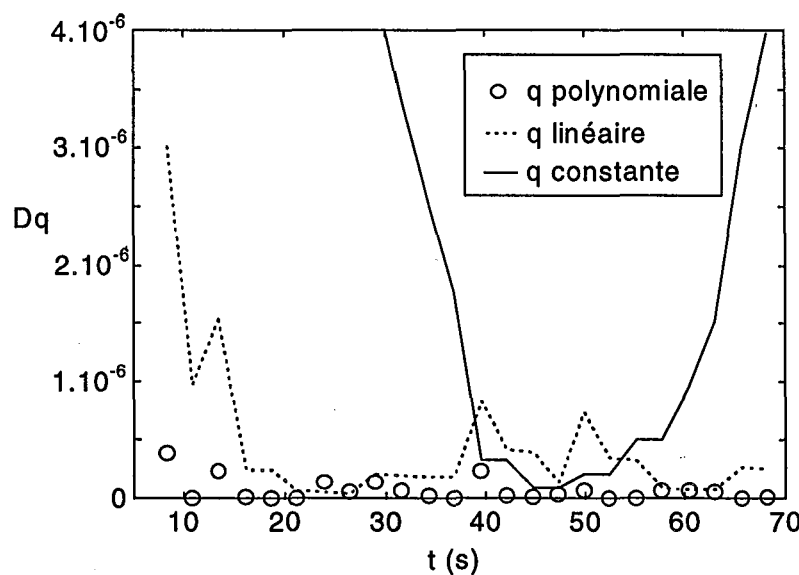


figure IV.20 (b) Carrés des résidus entre la puissance Joule expérimentale et celle des différents modèles

L'utilisation de ce modèle polynomial pour déterminer le paramètre a_1 , et donc λ , a permis d'améliorer de façon considérable la fiabilité des résultats. En ce qui concerne l'incurvation du thermogramme évoquée précédemment, elle est justifiée par l'équation (IV.6) qui, lorsque la puissance n'est pas constante, prévoit une pente variable du tracé de T' en fonction de $\ln(t)$. Notons d'ailleurs que cette puissance n'est jamais constante au cours de l'expérience (même

dans le cas où l'intensité du courant est parfaitement stabilisée), du fait des variations de la résistance électrique du fil. La détermination de la conductivité thermique par une simple régression linéaire est donc toujours une source d'erreur plus ou moins importante selon les cas. En effet, la conductivité thermique étant calculée à partir de la pente de cette régression linéaire, cette détermination est directement influencée par l'intervalle sur lequel la régression est effectuée, et ce, d'autant plus que l'augmentation de la puissance est importante. Cela explique, outre le choix d'un temps initial d'exploitation convenable, les variations qui étaient observées sur les valeurs de λ suivant l'intervalle d'exploitation sur la *figure IV.16*.

Le dernier aspect de cette étude consacrée à la méthode d'exploitation concerne le temps final d'exploitation t_2 . A cet effet, une expérience a été menée jusqu'à 1300 secondes sur des grains de sépiolite. La *figure IV.21* reporte les variations expérimentales de la température du fil, ainsi que les températures correspondantes calculées par les trois modèles cités précédemment :

- le modèle à puissance q constante,
- le modèle où les variations de la puissance sont interpolées par une rampe linéaire
- le modèle où ces variations sont interpolées par une "rampe polynomiale".

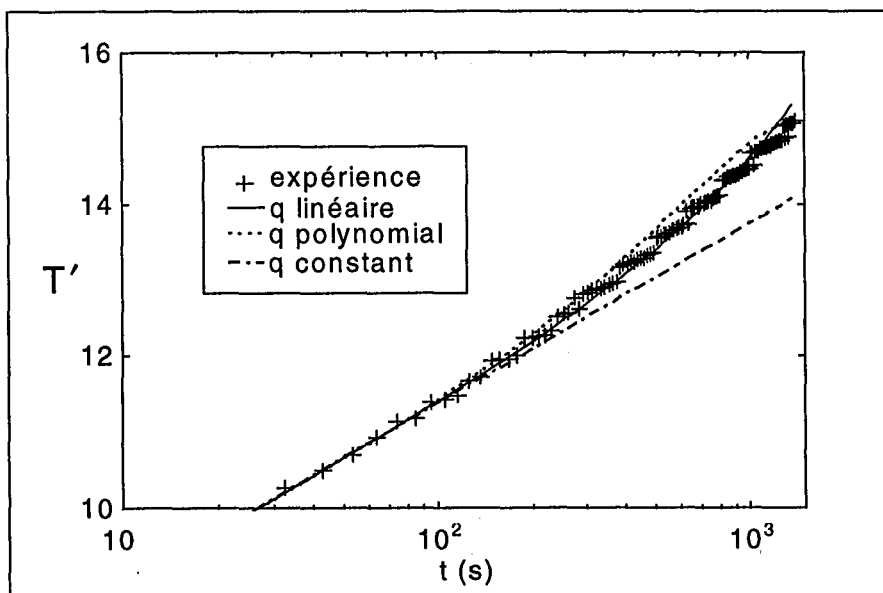


figure IV.21 Identification de l'expérience et des trois modèles aux temps longs

L'analyse de cette figure permet de formuler quelques conclusions essentielles :

- Le modèle idéal à q constante ne convient plus du tout à décrire l'expérience pour des temps d'acquisition $t > 150$ s mais cela ne peut être interprété comme l'influence des pertes thermiques sur la température du fil comme cela est fait couramment dans la littérature. En effet, la dérive observée entre les mesures expérimentales et la régression linéaire relative au modèle idéal "disparaît", ou du moins est très largement retardée, lorsque les variations de la puissance sont prises en compte.
- Aux temps longs, l'utilisation d'une interpolation linéaire pour décrire les variations de la puissance q , semble mieux décrire l'expérience. En fait, lorsque l'interpolation de la puissance est faite sur un long intervalle de temps, la variation linéaire est plus appropriée. Par contre, comme nous l'avons vu précédemment, sur les intervalles de temps plus resserrés utilisés pour nos exploitations, le modèle polynomial est toujours le plus performant.
- En prenant en compte les variations de la puissance, nous retrouvons bien les prévisions des simulations précédentes pour lesquelles nous avons conclu que les pertes thermiques n'influent sur la température du fil qu'à des temps supérieurs à 500 s, et ce, quelle que soit la valeur du coefficient de transfert à la paroi de la cellule de mesure.

IV.5. Corrélations expérimentales de la conductivité thermique avec la température

Pour chacun des produits étudiés, et pour chaque expérience, l'obtention de la valeur de la conductivité thermique découle donc des actions suivantes :

- Calcul des variations de la résistance du fil R en fonction du temps, à partir des valeurs de U_{AB} et I stockées dans un fichier d'acquisition
- Calcul des variations correspondantes de la température moyenne du fil T à l'aide de l'étalonnage du fil
- Détermination du polynôme de degré 2 qui décrit l'augmentation de la puissance de chauffage au cours de l'expérience
- Détermination du paramètre a_1 par identification du profil de température expérimental et de l'expression théorique (IV.6) sur l'intervalle $[t_1; t_2]$

- Calcul de la conductivité thermique λ à partir de a_1 , à la température moyenne entre les temps t_1 et t_2

Cela a permis d'obtenir des valeurs de la conductivité thermique effective λ pour chaque poudre et à différentes températures. Les résultats sont reportés sur la *figure IV.22*.

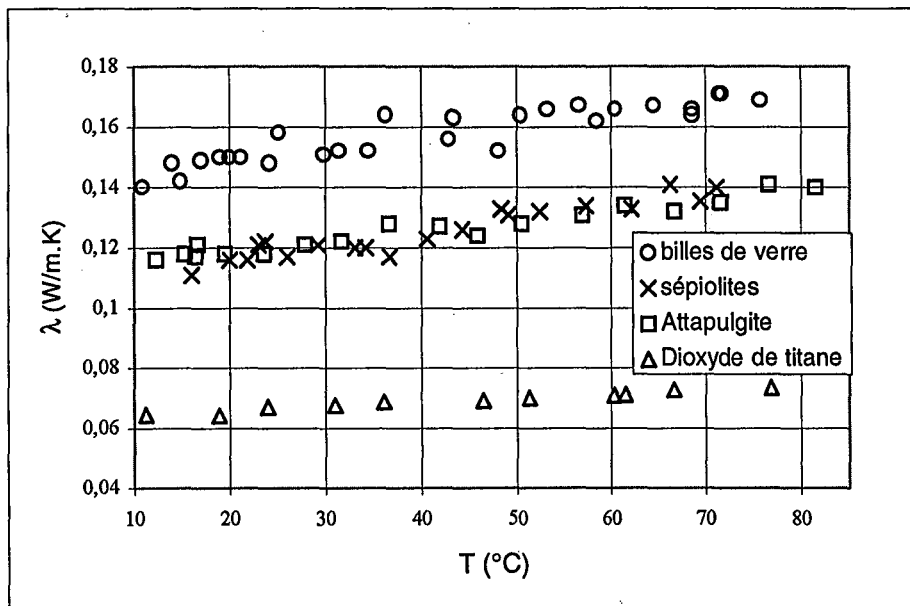


figure IV.22 Corrélations expérimentales $\lambda = f(T)$ pour les différentes poudres étudiées

Pour tous les produits, la conductivité thermique effective augmente avec la température de façon quasi-linéaire, sur l'intervalle de température étudié. Cette variation est faible, mais cependant non négligeable. Elle est de l'ordre de 20% entre 10 et 85°C pour l'ensemble des produits. Les grains de Sépiolite et d'Attapulгите présentent des corrélations quasiment confondues, ce qui est cohérent du fait de leurs similarités.

Toutes les mesures expérimentales sont reportées en (*Annexe IV.6*) alors que les régressions linéaires correspondantes sont explicitées au *paragraphe IV.7* pour l'ensemble des produits.

Les hautes températures ($T > 90^\circ\text{C}$) n'ont pas été explorées, et ce pour plusieurs raisons : des raisons pratiques tout d'abord, puisqu'il aurait fallu changer le système de thermostatisation, mais aussi parce que l'objectif de ce travail vise l'amélioration de la sûreté des stockages. Les données expérimentales intéressantes concernent donc les produits sujets aux emballements

thermiques à des températures proches de l'ambiante reproduisant les conditions industrielles de stockage.

A défaut d'une thermostatisation adéquate, l'utilisation d'intensités de chauffage I plus élevées aurait également pu fournir des valeurs de la conductivité thermique à hautes températures. Cependant, l'écart de température entre les temps t_1 et t_2 , qui est déjà de l'ordre de 3°C lorsque $I = 400 \text{ mA}$, serait encore augmenté, avec les conséquences que cela engendre sur la précision et l'intérêt des mesures.

Lorsque la valeur de la conductivité thermique est déterminée, il est possible d'estimer la résistance du contact en calculant l'écart ($\tilde{R}_c \cdot \pi \cdot \lambda \cdot \ell$) entre le thermogramme expérimental et le modèle idéal dont les températures sont rendues adimensionnelles (cf § IV.3.3.1). Cela impose cependant d'utiliser la valeur de la diffusivité thermique pour le calcul de l'expression décrivant le modèle idéal (cf équation (III.24)). Les valeurs correspondantes de la résistance de contact sont reportées en (Annexe IV.8). A titre de comparaison, les résistances de contact par unité de surface pour nos expériences sur les billes de verre non tassées et tassées sont respectivement de l'ordre de 3 et 2,5 $(\text{W/K})^{-1}$ alors que Van Haneghem^[40] obtient une résistance de 0,85 $(\text{W/K})^{-1}$ pour un lit compact de billes de verre et une sonde de diamètres respectifs de 200 μm et 1 mm. Ces résultats sont assez logiques, puisque le contact avec les billes est certainement meilleur en utilisant une sonde rigide de grand diamètre par rapport à un fil de diamètre 10 fois inférieur. Il est cependant difficile d'en tirer des conclusions plus précises compte tenu du peu d'informations disponibles pour la comparaison.

IV.6. Etude qualitative de l'influence du tassement

Lors des manipulations décrites dans ce qui précède, la poudre était versée dans la cellule sans vibrations. D'autres expériences ont été effectuées sur de la poudre tassée. Le système de tassement utilisé permet d'effectuer des translations verticales de la cellule. Il est visualisé par une coupe sur le schéma du montage expérimental (figure III.1).

Pour les mesures, le tassement n'a pas été quantifié en fonction du nombre de secousses, car ceci était rendu difficile du fait du montage. La lecture de la hauteur de la poudre avant tassement, notamment, n'était pas possible du fait de la bride qui dissimule l'extrémité supérieure de la cellule. En outre, après le tassement, la hauteur de la poudre n'est pas

régulière, et sa lecture n'est pas aisée à travers la double enveloppe. Le protocole adopté de ce fait pour l'ensemble des expériences consiste à tasser la poudre jusqu'à ce que la hauteur du lit dans la cellule soit fixe. La figure IV.23 compare les corrélations obtenues pour les poudres tassées et non tassées.

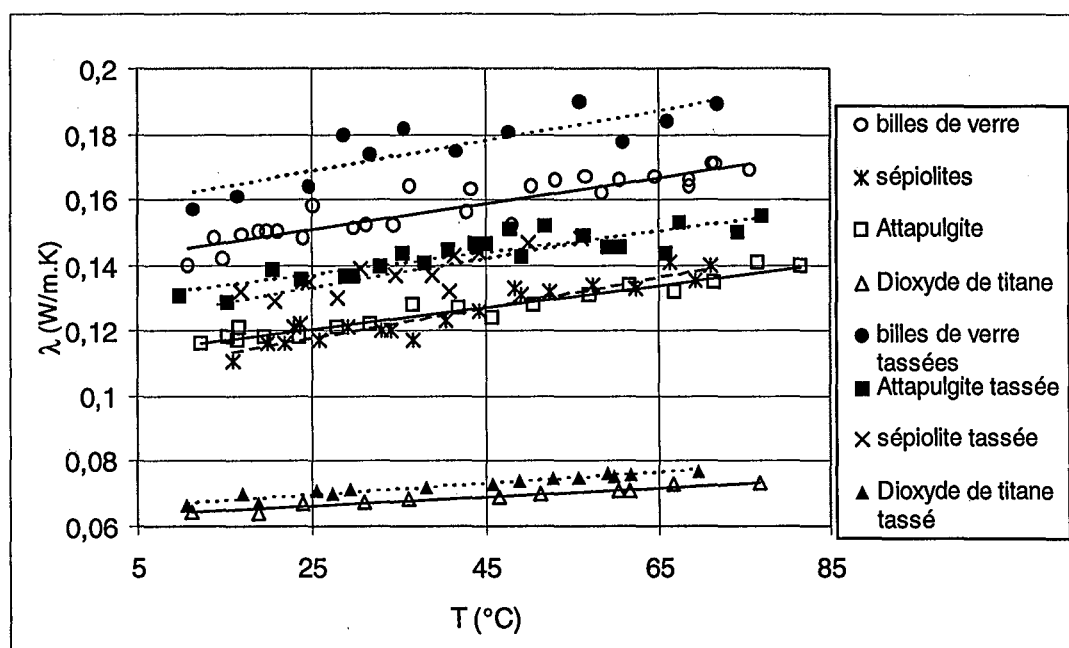


figure IV.23 : Influence du tassement

Le tassement réduit la porosité du milieu poreux. Logiquement, la conductivité thermique effective est de ce fait augmentée, puisque la contribution de l'air au transfert de chaleur diminue, d'une part, mais aussi du fait d'un meilleur contact entre les particules solides. Dans tous les cas, la corrélation de la poudre tassée est quasiment parallèle à celle obtenue précédemment. Ces résultats indiqueraient que l'augmentation de la conductivité thermique avec la température n'est pas uniquement due à la phase gazeuse comme cela est souvent stipulé dans la littérature. En effet, si cela avait été le cas, la pente de la corrélation aurait changé dans les mêmes proportions que la porosité. Par ailleurs, si l'on compare les valeurs à une température donnée de la poudre tassée et non tassée, l'augmentation de λ est de l'ordre de 10% pour tous les produits sauf pour le dioxyde de Titane où elle est deux fois moindre. Pour ces particules, la différence est certainement due à un étalement plus large de la granulométrie, et donc à une plus forte proportion de fines (cf distribution de tailles de particules en Annexe IV.3) qui comblaient, avant tassement, une partie de la porosité. Le tassement

contribuerait alors essentiellement à améliorer les contacts entre particules. Une confirmation de cette analyse serait obtenue en effectuant des mesures sur de la poudre de TiO_2 de granulométrie monodispersée. L'autre interprétation possible serait que les particules de TiO_2 se tasseraient moins bien que les autres, du fait de forces électrostatiques plus importantes.

L'ensemble des valeurs expérimentales reportées sur la *figure IV.23* sont données en (*Annexe IV.6*).

IV.7. Expression des corrélations linéaires expérimentales. Détermination d'intervalles de confiance des paramètres.

Comme cela a été mentionné précédemment, la conductivité thermique effective augmente avec la température de façon quasi-linéaire sur l'intervalle de température étudié. Pour chaque produit, une régression linéaire a donc été effectuée, pour chacune des configurations d'empilement. Celle-ci s'est faite classiquement en déterminant la droite des moindres carrés $\lambda = \hat{a} \cdot T + \hat{b}$ pour chaque échantillon. Les variables paramètres \hat{a} et \hat{b} ainsi déterminés sont des estimations des paramètres de la droite correspondants : a_d et b_d . Une détermination des intervalles de confiance sur ces derniers a également été réalisée. A partir de n points expérimentaux (T_i, λ_i) , un estimateur de la variance résiduelle (des observations par rapport à la droite de régression) est calculé :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i - \tilde{\lambda}_i)^2}{n-2}} \quad \text{où} \quad \hat{\lambda}_i = \hat{a} \cdot T_i + \hat{b}$$

La pente a_d et l'ordonnée à l'origine b_d de la droite sont alors compris dans les intervalles de confiance suivants :

$$\hat{a} - t_{\alpha/2;n-2} \cdot \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (T_i - \bar{T})^2}} \leq a_d \leq \hat{a} + t_{\alpha/2;n-2} \cdot \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (T_i - \bar{T})^2}}$$

$$\hat{b} - t_{\alpha/2;n-2} \cdot S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{T}^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2}} \leq b_d \leq \hat{b} + t_{\alpha/2;n-2} \cdot S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{T}^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2}}$$

où \bar{T} est la moyenne des températures soit :
$$\bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n}$$

et α la probabilité telle que les relations précédentes soient vérifiées. Les valeurs de $t_{\alpha/2, n-2}$ sont reportées en (Annexe IV.9) pour $\alpha = 0,05$ ($\alpha/2 = 0,025$). Celles-ci, ainsi que les notions statistiques reportées ci-dessus, sont extraites de la référence [56].

Le tableau IV.2 reporte les estimations \hat{a} et \hat{b} de a_d et b_d pour chaque produit dans ses deux configurations expérimentales, ainsi que l'intervalle de confiance pour chacun d'entre eux :

Produit	\hat{a}	Intervalle de confiance sur a_d	\hat{b}	Intervalle de confiance sur b_d
Billes de verre				
non tassées	$3,985 \cdot 10^{-4}$	$[3,2 \cdot 10^{-4} ; 4,7 \cdot 10^{-4}]$	0,14	$[0,138 ; 0,145]$
tassées	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$[2,6 \cdot 10^{-4} ; 6,6 \cdot 10^{-4}]$	0,157	$[0,148 ; 0,167]$
Sépiolite				
non tassée	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$[3,9 \cdot 10^{-4} ; 5,5 \cdot 10^{-4}]$	0,106	$[0,102 ; 0,11]$
tassée	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$[2,9 \cdot 10^{-4} ; 3,8 \cdot 10^{-4}]$	0,122	$[0,115 ; 0,129]$
Attapulгите				
non tassée	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$[2,9 \cdot 10^{-4} ; 3,8 \cdot 10^{-4}]$	0,112	$[0,11 ; 0,114]$
tassée	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$[2,45 \cdot 10^{-4} ; 4,12 \cdot 10^{-4}]$	0,129	$[0,125 ; 0,13]$
TiO₂				
non tassé	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$[1,17 \cdot 10^{-4} ; 1,6 \cdot 10^{-4}]$	0,0628	$[0,062 ; 0,064]$
tassé	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$[1,41 \cdot 10^{-4} ; 1,85 \cdot 10^{-4}]$	0,066	$[0,065 ; 0,067]$

tableau IV.2 : Intervalles de confiance sur les paramètres relatifs à la régression linéaire

IV.8. Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature

Cette comparaison a été menée de deux façons. Tout d'abord, au *Chapitre I*, des expressions donnant la conductivité thermique effective d'un milieu poreux ont été citées. Il est intéressant de les confronter à nos mesures expérimentales effectuées sur les billes de verre, pour différentes températures. Pour les modèles de la littérature, les valeurs numériques suivantes ont été retenues :

- conductivité thermique de l'air (phase gazeuse): $\lambda_{\text{air}} = 2,77 \cdot 10^{-4} \cdot T(\text{K})^{0,8} \text{ W/m.K}$
- conductivité thermique du verre (phase solide) : $\lambda_{\text{verre}} = 1,045 \text{ W/m.K}$

La valeur de λ_{verre} utilisée est celle donnée par l'ensemble des publications auxquelles nous nous sommes référés. Les *figures IV.24 (a) et (b)* regroupent les valeurs de la conductivité thermique effective λ obtenues par le calcul, et par nos mesures. Elles correspondent respectivement à deux configurations du lit : tassée et non tassée. Les porosités des lits de billes de verre tassé et non tassé ont été estimées comme suit :

- Tout d'abord, la masse volumique intrinsèque ρ_{verre} des billes de verre a été déterminée par des mesures utilisant un pycnomètre à hélium. La valeur moyenne obtenue sur trois mesures est :

$$\rho_{\text{verre}} = 2510 \text{ kg/m}^3$$

- En outre, des mesures de la masse volumique apparente du lit de billes ont été effectuées à l'aide d'une cellule de géométrie voisine de celle utilisée pour les expériences, et avec des conditions de remplissage aussi semblables que possible.

Elles ont donné la valeur moyenne :

$$\rho = 1410 \text{ kg/m}^3$$

La porosité du lit de billes de verre non tassé est alors calculée comme suit, en supposant que les différentes mesures mentionnées ci-dessus ont impliqué des empilements dont la porosité est identique à celle des mesures expérimentales de conductivité thermique:

$$\varepsilon_{\text{(non tassé)}} = 1 - \rho/\rho_{\text{verre}} \sim 0,44$$

La diminution de la hauteur du lit après tassement étant d'environ 2 cm, la porosité du lit tassé est alors calculée comme suit :

$$\varepsilon_{\text{(tassé)}} = \varepsilon_{\text{(non tassé)}} \cdot (h_{\text{cell}} - 0,02) / h_{\text{cell}} \sim 0,4$$

où h_{cell} est la hauteur de la cellule expérimentale.

La comparaison avec les corrélations issues de la littérature a donc pu être effectuée pour chacune de ces porosités. Les corrélations relatives aux modèles de résistance en parallèle et de Hashin-Shtrikman (borne supérieure) n'ont pas été reportées afin de rendre la figure plus claire (les conductivités thermiques effectives correspondantes sont supérieures à 0,6 W/m.K).

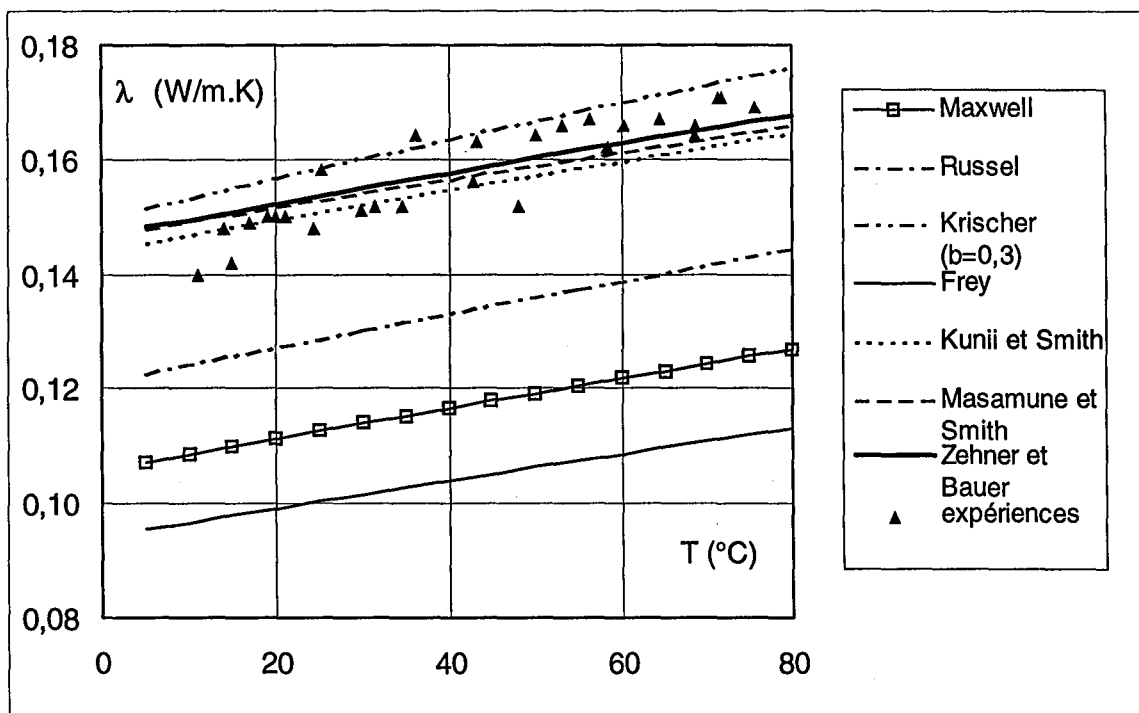


figure IV.24 : (a) : Comparaison des corrélations $\lambda = f(T)$ expérimentales et théoriques pour des billes de verre non tassées ($\varepsilon = 0,44$)

Trois modèles sont mis en avant par la *figure IV.24 (a)* : ceux de Masamune & Smith, Zehner & Bauer et Kunii & Smith. Les écarts à l'expérience sont inférieurs à 6 % pour ces trois modèles sur toute la gamme de température utilisée. A ces trois modèles, il faut ajouter celui de Krischer (*cf § 1.3.1*) associant les modèles série (en proportion égale à b) et parallèle (proportion $(1-b)$). Dans notre cas, ce modèle décrit bien l'expérience si le paramètre b est pris égal à 0,3 alors que la littérature préconise d'utiliser $b = 0,2$ pour un lit fixe. L'écart est ici inférieur à 10% entre celui-ci et les points expérimentaux. Le modèle de Russel donne quant à lui un écart inférieur à 20%, et ce en dépit des hypothèses qui le caractérisent (particules cubiques régulièrement disposées dans l'espace et sans contact entre elles).

Sur le domaine de température étudié, les écarts à l'expérience varient légèrement, mais les trois modèles cités précédemment (Masamune & Smith, Zehner & Bauer et Kunii & Smith) peuvent être retenus pour prédire les variations avec la température de la conductivité thermique effective d'un milieu poreux constitué de particules sphériques. Il faudrait cependant étendre cette comparaison à des particules dont la conductivité thermique intrinsèque de la phase solide λ_p prendrait des valeurs très différentes.

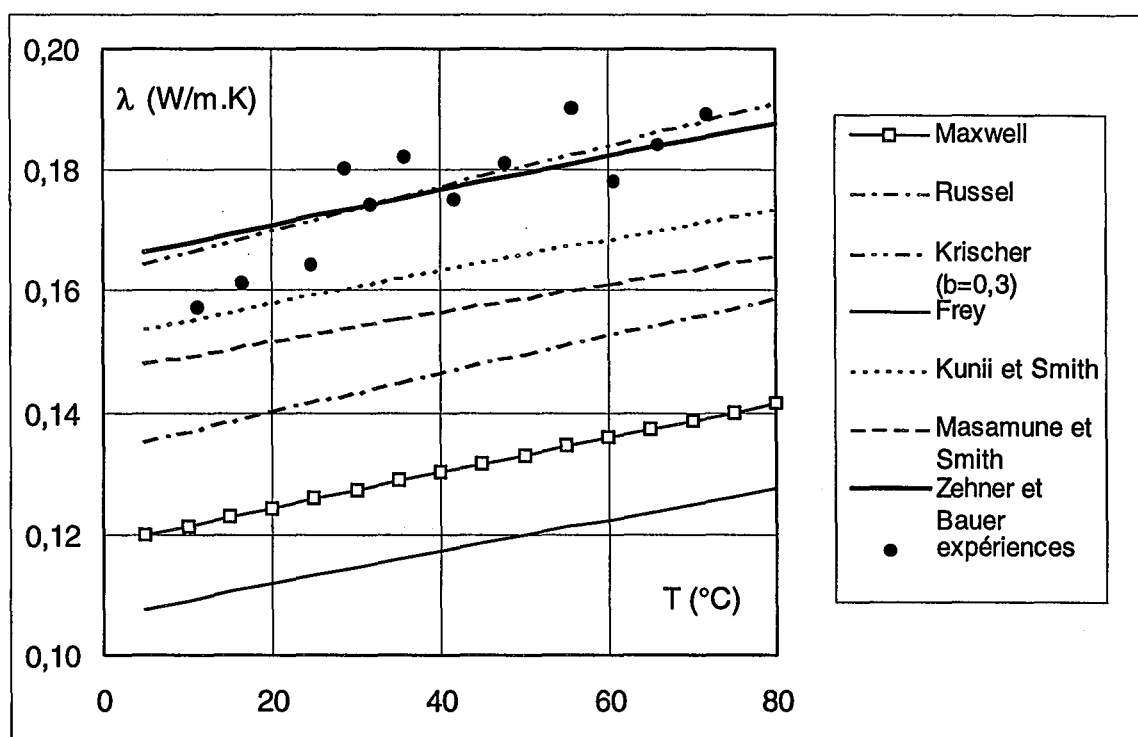


figure IV.24 (b) : Comparaison des corrélations $\lambda = f(T)$ expérimentales et théoriques pour des billes de verre tassées ($\epsilon = 0,4$)

La figure IV.24 (b) propose la même confrontation, mais pour le lit de billes tassées ($\varepsilon \approx 0,4$). Pour cette configuration, seuls les modèles de Zehner & Bauer et celui de Krischer ($b = 0,3$) décrivent l'expérience avec une bonne précision (écart inférieur à 7% sur tout le domaine de température étudié). Les autres modèles retenus précédemment s'écartent, pour cette porosité, de plus de 10% (11% pour Kunii et Smith et 15% pour Masamune et Smith). Ces conclusions découlent cependant directement des mesures de porosité expérimentales et devraient être confirmées par des mesures de porosité «in situ».

L'autre aspect de cette comparaison consiste à confronter nos mesures avec des valeurs de conductivités thermiques effectives λ obtenues par d'autres auteurs. Le tableau IV.3 résume les données dont nous disposons à cet effet, et cette comparaison peut être résumée par l'analyse suivante :

Van Haneghem et Azizi ont obtenu une valeur de la conductivité thermique effective λ de l'ordre de 0,2 W/m.K, alors que celle de Pandey est de l'ordre de 0,13 W/m.K. Nos valeurs sont donc intermédiaires entre ces différents auteurs, mais coïncident bien avec celle de Géry. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences : Tout d'abord, la conductivité thermique intrinsèque du verre est liée à sa composition qui est rarement précisée. L'utilisation de billes légèrement différentes constitue donc une première source d'erreur. En outre, la valeur obtenue par Azizi est déduite d'une détermination expérimentale de la diffusivité thermique par la méthode de l'éclair. Ce résultat cumule donc les erreurs dues à cette méthode de mesure, mais aussi celles attribuées à la mesure de la masse volumique et de la capacité calorifique massique apparentes du milieu poreux.

Le paragraphe suivant (IV.8) traite de ceci plus en détail. La valeur donnée par van Haneghem doit être comparée à nos mesures tassées, du fait de la porosité qui est fournie par les auteurs. La différence est tout de même de l'ordre de 14% entre nos expériences et celles des auteurs, et peut être expliquée par une différence de tassement, et par l'utilisation de conditions de mesure et d'exploitation différentes.

ref.	données des auteurs	méthode de mesure	λ (publication) (W/m.K)	λ mesuré (*) (W/m.K)
Azizi [39]	$d_p = 170 \mu\text{m}$ $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$ $\varepsilon = 0,4$	méthode de l'éclair	$\lambda (20^\circ\text{C}) = 0,2$	$\lambda = 0,148$ $\lambda_{\text{tassé}} = 0,17$
Pandey [16]	$d_p = 50 \mu\text{m}$ $d_p = 150 \mu\text{m}$	-	$\lambda (300 \text{ K}) = 0,14$ $\lambda (300 \text{ K}) = 0,13$	$\lambda = 0,151$ $\lambda_{\text{tassé}} = 0,172$
Van Haneghem [40]	$d_p = 200 \mu\text{m}$ $\varepsilon = 0,364$	sonde en régime instationnaire	$\lambda (10^\circ\text{C}) = 0,191$	$\lambda = 0,144$ $\lambda_{\text{tassé}} = 0,165$
Géry [32]	$d_p = 4,8 \mu\text{m}$	méthode de l'éclair	$\lambda(\sim 20^\circ\text{C}) = 0,16^{(**)}$	

tableau IV.3 Comparaison des valeurs de conductivité thermique effective relative aux billes de verre avec la littérature

(*) les valeurs sont calculées à partir de nos corrélations expérimentales relatives aux billes de verre, à la température concernée.

(**) température non précisée par les auteurs mais l'expérience est réalisée à la température ambiante

IV.9. Comparaison des diffusivités thermiques obtenues par deux méthodes de mesure différentes

Ce dernier paragraphe est consacré à la comparaison des valeurs de diffusivités thermiques expérimentales issues des deux méthodes de mesure que nous avons utilisées. Les premières utilisent la méthode de l'éclair à 20°C et les secondes sont déduites des corrélations $\lambda = f(T)$ obtenues par la méthode du fil chaud.

produit	λ (20°C) W/m.K	ρ (*) kg/m ³	c_p (**) J/kg.K	a (20°C) = $\lambda/\rho c_p$ m ² .s ⁻¹	a mesuré à 20°C m ² .s ⁻¹
Billes de verre	0,148	1410	780,8	$1,35.10^{-7}$	$1,4.10^{-7}$
Attapulgite	0,117	738	973,2	$1,63.10^{-7}$	$1,56.10^{-7}$
TiO ₂	0,066	767	823,7	$1,04.10^{-7}$	$1,63.10^{-7}$
Sépiolite	0,119	623,5	1089	$1,75.10^{-7}$	$1,6.10^{-7}$

tableau IV.4 Comparaison des diffusivités thermiques déterminées par deux méthodes de mesure différentes

(*) mesures effectuées sans tasser la poudre

(**) valeurs calculées à 20°C à partir des mesures réalisées au laboratoire de Chimie minérale de l'INSA de Lyon

Les deux méthodes fournissent des valeurs de diffusivité thermique distinctes au plus de 8%, hormis pour le dioxyde de Titane pour lequel l'écart est très important (> 40%). D'autres mesures sur ce dernier produit auraient permis de localiser la (ou les) causes de cette différence, mais elles n'ont pu être réalisées faute de temps.

Cependant, pour les trois autres produits, les résultats sont tout à fait concluants (~ 3% d'écart pour les billes de verre), compte-tenu des imprécisions nécessairement générées par les causes suivantes :

- imprécision sur la mesure de la masse volumique apparente
- imprécision de chacune des méthodes de mesure (estimées à 5% par la méthode de l'éclair lorsque la détermination de la diffusivité thermique est faite par la méthode décrite au Chapitre III et pour nos mesures).
- tassements de la poudre différents pour les quatre mesures (de λ , a , ρ et c_p).

Ces résultats sont aussi destinés à mettre en avant l'importance d'une validation des expériences par différentes méthodes de mesure. En effet, au vu des causes d'erreur possibles pour chacune des méthodes (exploitation mal appropriée par la méthode du fil chaud, surface

d'échantillon non homogène par la méthode de l'éclair, ...), cette confrontation permet de confirmer la confiance accordée aux résultats.

En outre, ces deux méthodes sont nécessairement complémentaires, car elles permettent d'accéder de façon directe à deux caractéristiques différentes du milieu poreux: α et λ , comme nous l'avons déjà spécifié au *Chapitre III*.

Conclusion

Ce chapitre décrit la mise au point d'une méthode de mesure précise de la conductivité thermique effective de solides divisés. Cette réalisation expérimentale est accompagnée d'une étude qui a permis de définir une méthode d'exploitation fiable et reproductible. En effet, outre l'expérience elle-même, l'exploitation des résultats peut donner lieu à des valeurs de la conductivité thermique moins précises si l'intervalle d'exploitation est inapproprié, ou si les variations de la puissance de chauffage au cours du temps ne sont pas prises en compte.

A l'issue de cette étude préliminaire, des mesures de conductivités thermiques ont été réalisées sur quatre produits. Des corrélations de la conductivité thermique en fonction de la température en ont été déduites.

En outre, la comparaison d'expériences tassées et non tassées a permis de vérifier l'augmentation de la conductivité thermique résultant d'une diminution de la porosité.

Parallèlement, les expériences réalisées sur des billes de verre ont été confrontées à des corrélations issues de la littérature. Trois d'entre elles présentent une bonne adéquation avec nos mesures expérimentales, mais d'autres mesures utilisant des particules de granulométrie et de conductivités thermiques intrinsèques (relatives à la phase solide) différentes permettraient de généraliser ce résultat.

Enfin, cette étude a permis la confrontation de deux méthodes expérimentales différentes pour la mesure des diffusivité et conductivité thermiques.

L'ensemble des résultats obtenus serait encore amélioré par la détermination d'un intervalle de confiance sur nos valeurs expérimentales. En outre, d'autres mesures de diffusivité thermique par la méthode de l'éclair, notamment sur le dioxyde de Titane, permettraient de valider nos conclusions. Par ailleurs, cette étude pourrait être enrichie par la mise au point d'une méthode de "normalisation" du tassement, et par des mesures utilisant des billes de verre de diamètres différents. Cela permettrait de trancher par l'expérience sur le désaccord qui ressort de la littérature concernant l'influence de la taille des particules sur la conductivité thermique effective.

CHAPITRE V

APPLICATION A LA SÛRETE DES STOCKAGES

Introduction

Lors du stockage d'un produit, il peut se produire un échauffement au sein du silo, si certaines conditions sont réunies :

- le produit stocké est susceptible de donner lieu à une réaction exothermique de décomposition ou d'oxydation
- la production de chaleur qui en résulte est plus rapide que l'évacuation de celle-ci par les parois.

La montée en température du stockage peut atteindre une valeur culminante puis redescendre dans certains cas, mais il arrive que cet échauffement amène le stockage à l'incandescence ou à l'explosion thermique dans les cas les plus extrêmes.

Ainsi, le dénouement de cet échauffement va dépendre de tous les paramètres impliqués dans le bilan thermique qui caractérise le silo. Parmi ceux-ci, la conductivité thermique effective du produit stocké peut influencer de manière décisive sur le comportement du silo. Après une première partie destinée à la compréhension du phénomène d'emballement thermique lié à des réactions d'oxydation ou de décomposition, ce chapitre propose donc une revue de l'influence de ces paramètres sous forme de simulations de différents scénari. Parallèlement, certains de ces scénari feront l'objet d'une étude de danger semblable à celles couramment réalisées par les industriels.

Ceci afin de tirer quelques conclusions essentielles concernant la sûreté des stockages de matériaux en poudre ou pulvérulents.

Enfin, le stockage d'un insecticide de sol fera l'objet d'une dernière étude. Lors du stockage de celui-ci, plusieurs montées en température ont été observées, l'une d'entre elle ayant donné lieu à un feu de silo. Après détermination de l'exothermie qui caractérise la décomposition de ce produit, des simulations ont permis de proposer quelques suppositions expliquant l'origine de cet incendie.

V.1. L'emballlement thermique dû à des réactions d'oxydation ou de décomposition

V.1.1 Description

Considérons un stockage à l'équilibre thermique d'un matériau en grains. Supposons en outre que les pores sont suffisamment petits pour pouvoir négliger les transferts thermiques par convection naturelle au sein du milieu poreux.

De toute évidence, si la chaleur dans l'enceinte d'un silo est générée à une vitesse supérieure à celle à laquelle la chaleur est dissipée vers l'extérieur, la température du stockage va augmenter. Prenons en exemple le cas où la génération de chaleur est due à une oxydation. Compte-tenu des gradients de température au sein du silo qui génèrent des gradients de vitesse de réaction, la génération de chaleur par unité de volume correspond donc à une vitesse moyenne. Celle-ci augmente généralement de façon exponentielle avec la température du matériau. Ainsi, aux basses températures, la vitesse de réaction peut doubler pour une augmentation de température de 10°C. Aux températures élevées, la consommation en réactifs est telle que c'est la diffusion de l'oxygène qui contrôle la cinétique. Finalement, la vitesse de génération de chaleur en chaque point du matériau peut être représentée par une sigmoïde (*figure V.1*), le changement de courbure étant dû à la limitation par l'oxygène.

L'évacuation de chaleur vers le milieu ambiant (dont la température est supposée constante) va augmenter de façon quasi-linéaire avec la différence de température entre le corps du matériau et l'extérieur. Deux cas limites peuvent alors être envisagés : le premier reproduit les conditions dites de Frank-Kamenetskii, pour lesquelles la vitesse du transfert de chaleur de la surface du silo vers l'extérieur est très supérieure à celle du transfert conductif dans le matériau, et les températures de surface T_s et extérieure T_∞ seront quasiment égales. Le second est défini par les conditions inverses, dites de Semenov^[57], pour lesquelles le profil de température au sein du silo est quasiment plat, et la vitesse d'évacuation de chaleur à la paroi sera proportionnelle à la différence de température entre le centre du silo et la température extérieure : $T_c - T_\infty$. Nous nous sommes intéressés, pour une première étude qualitative à ce second cas. L'équilibre thermique vers lequel le stockage pourra évoluer sera alors atteint dès qu'il y aura égalité des vitesses moyennes de génération et d'évacuation de chaleur rapportées à l'unité de volume. La *figure V.1*, reproduite à partir de l'ouvrage de Bowes^[41] illustre ces propos pour le second cas. Elle représente les vitesses moyennes de génération (A-A) et

d'évacuation (O-B) de chaleur par unité de volume, en fonction du gradient de température entre le centre du silo et le milieu extérieur.

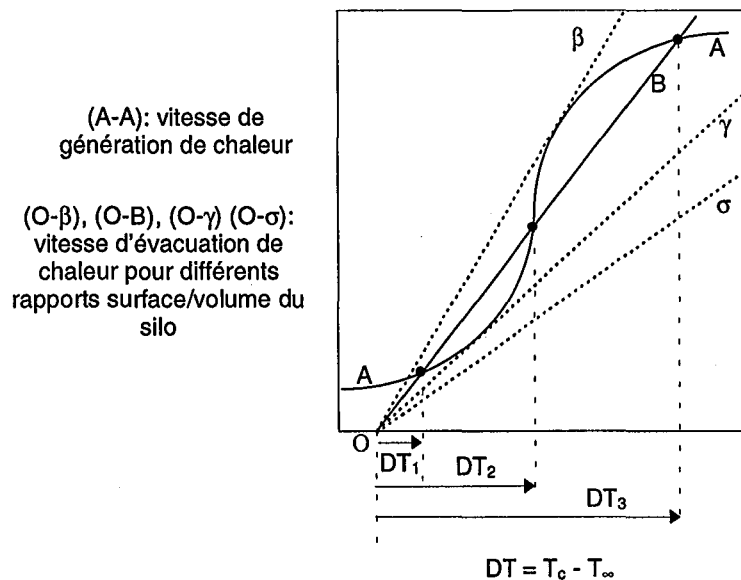


figure V.1 Représentation des vitesses de génération et d'évacuation de chaleur pour un stockage (cas où le profil au sein du silo est homogène). Détermination des conditions de stabilité du stockage.

Les intersections entre les deux courbes représentent les états d'équilibre du système. Les intersections supérieure et inférieure représentent des états d'équilibre stables. En effet, si le stockage se trouve dans des conditions telles que $DT = DT_1$ ou DT_3 , et que pour une raison quelconque, l'écart de température DT est amené à augmenter, l'évacuation de chaleur devient alors plus rapide que la génération, ce qui fait retomber le système à sa température d'équilibre initiale. Par contre, si le système est à l'équilibre DT_2 , une augmentation de température provoque le phénomène inverse, et le système s'emballe. Cet emballement ira jusqu'à l'état d'équilibre stable supérieur, s'il existe, et dans ce cas, le danger est écarté. Cependant l'état d'équilibre à DT_3 est rarement atteint, car le silo est généralement le siège d'un incendie ou de dégagement de fumées toxiques entre temps. Il arrive aussi que cet état corresponde à un état de combustion lente. Dans ces conditions, l'accident va se produire.

En outre, pour un produit donné, (et donc pour une cinétique de réaction donnée), la vitesse d'évacuation de chaleur par unité de volume est également proportionnelle au rapport surface/volume du stockage, donc à l'inverse du rayon du silo ($1/r_s$) pour une géométrie cylindrique. A l'échelle du laboratoire, ce rapport est important (cas de la courbe Oβ), et l'expérience du stockage ne prévoit pas d'emballement puisque l'évacuation de chaleur est toujours plus rapide que la génération. Pour le même stockage à l'échelle industrielle (courbes

$O\gamma$ ou $O\sigma$), c'est l'inverse qui se produit, et l'emballement thermique est probable. Pour un stockage dont la génération de chaleur peut être représentée par la sigmoïde (A-A), le rayon critique correspondra donc à la courbe d'évacuation de chaleur ($O\gamma$). En effet, pour un rayon supérieur, (courbe $O\sigma$), aucun état d'équilibre ne pourra être atteint, et le stockage sera amené à s'auto-échauffer. Enfin, l'évacuation de chaleur est aussi proportionnelle au coefficient de transfert de chaleur à la paroi. Ainsi, pour une taille de silo fixée, la courbe ($O\beta$) correspondra à un cas où ce coefficient est supérieur à celui qui engendrera l'évacuation de chaleur ($O\sigma$).

Cette première étude qualitative, a déjà permis de tirer quelques conclusions essentielles concernant la sûreté des stockages :

- Un stockage apparemment stable thermiquement peut voir une réaction d'oxydation ou de décomposition s'emballer jusqu'à l'incandescence si la température initiale du produit, la taille du silo ou la température extérieure définissent des conditions critiques pour lesquelles aucun état stable ne pourra être atteint. Rappelons cependant que cette étude repose sur l'hypothèse, peu probable pour le stockage d'un solide, que la température au sein du produit est homogène. Nous verrons par la suite que la prise en compte du gradient de température au sein du silo, et des autres paramètres qui interviennent dans le bilan de chaleur peuvent aussi influencer sur la criticité du système.
- Un essai de stockage d'un produit à l'échelle du laboratoire peut s'avérer sans risque alors que le passage à l'échelle industrielle pour laquelle le rapport surface/volume est beaucoup plus faible, peut conduire à un emballement thermique, pour des conditions identiques par ailleurs.

V.1.2 Types de réactions mises en jeu

Dans la théorie des explosions thermiques, on peut distinguer : les explosions thermiques de première espèce qui résultent d'un échauffement interne du milieu, ou de conditions pour lesquelles les états stable et instable convergent en un même point, alors que les secondes nécessitent un apport calorique extérieur pour générer l'instabilité et l'emballement thermique qui s'en suit. Nous nous sommes limités ici à la première catégorie. En particulier, cette étude est applicable aux générations de chaleur dues à des réactions d'oxydation ou de décomposition du produit stocké qui peuvent survenir à des températures proches de

l'ambiante. Notons que l'aptitude d'un produit à se décomposer pourra être décelée par sa composition chimique. Certaines familles de produit (peroxydes, azides, sels d'ammonium, ...) ou certains groupements fonctionnels présentent systématiquement ce risque. Grewer^[42] en fournit une liste non exhaustive, mais qui permet déjà de repérer les produits qui nécessiteront des précautions particulières lors de leur stockage.

V.2. Mise en équations

V.2.1 Bilan thermique

Considérons un silo à géométrie cylindrique (rayon r_s , hauteur H). Le produit stocké à une température initiale T_0 est susceptible de générer une réaction exothermique, dont l'intensité par unité de volume est notée q_v . Le bilan thermique sur l'unité de volume s'écrit :

$$q_v(T) = \text{div } \vec{\varphi} + \rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{V.1})$$

Ici, nous considérons que le transfert thermique se fait suivant les directions radiale et axiale (respectivement r et z), ce qui donne pour l'expression de la divergence de la densité de flux de chaleur :

$$\text{div } \vec{\varphi} = \text{div } (-\lambda \cdot \text{grad } T) = -\lambda \cdot \nabla^2 T = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

V.2.2 Génération de chaleur

Si le stockage comporte initialement n_0 moles de substance réactive. La chaleur totale Q_0 qui sera dégagée par la réaction de ces n_0 moles est donnée par :

$$Q_0 = n_0 \cdot Q_m \quad (\text{V.2})$$

où Q_m est l'enthalpie produite par la réaction d'une mole de substance réactive ($Q_m = -\Delta H$ pour une réaction exothermique).

A l'instant t , il reste n_t moles de réactif, et la chaleur Q évacuée depuis l'instant initial s'écrit :

$$Q = (n_0 - n_t) \cdot Q_m \quad (\text{V.3})$$

En régime transitoire, la vitesse de génération de chaleur à l'instant t est obtenue par dérivation de l'équation précédente par rapport au temps :

$$\frac{dQ}{dt} = -\left(\frac{dn_t}{dt}\right) \cdot Q_m = -V \cdot \left(\frac{dC}{dt}\right) \cdot Q_m \quad (\text{V.4})$$

où C désigne la concentration de la substance réactive à l'instant t et V le volume de l'empilement, supposé constant.

Le flux de génération de chaleur par unité de volume est directement déduit de ce qui précède comme suit :

$$q_v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dQ}{dt} = -\left(\frac{dC}{dt}\right) \cdot Q_m \quad (\text{V.5})$$

Pour une réaction exothermique d'ordre n, où l'on considère une constante cinétique vérifiant la loi d'Arrhenius, la vitesse α de la réaction traduisant la consommation du réactif est donnée

par :

$$\alpha = -\left(\frac{dC}{dt}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot C^n \quad (\text{V.6})$$

A et E étant respectivement la constante préexponentielle de la loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation apparente de la réaction.

Le flux de chaleur généré à l'instant t par unité de volume est alors donné par :

$$q_v = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot Q_m \cdot C^n \quad (\text{V.7})$$

Unités :

Les unités des différentes variables impliquées dans l'équation (V.7) peuvent varier suivant les cas, mais l'homogénéité doit être respectée. Ainsi, on aura par exemple les correspondances suivantes :

	A (*)	ΔH ou Q_m	C
cas N°1	$s^{-1} \cdot [C]^{1-n}$	J/mol	mol/m ³
cas N°2	$s^{-1} \cdot [C]^{1-n}$	J/kg	kg/m ³
cas N°3	s^{-1}	J/m ³	adimensionnelle

* [C] désigne l'unité de la concentration C

Généralisation au régime permanent :

D'une façon plus générale, et notamment en régime permanent, la vitesse d'une réaction est désignée par \dot{r} et le flux de chaleur généré ou absorbé à l'instant t par unité de volume s'écrit :

$$q_v = \pm \dot{r} \cdot \Delta H$$

V.2.3 Forme adimensionnelle

Compte-tenu de ce qui précède, les bilans de chaleur (V.1) et de masse (V.6) caractérisant l'unité de volume sont reformulés par les équations (V.8a) et (V.8b).

$$\rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + A \cdot Q_m \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (V.8a)$$

$$\frac{dC}{dt} = -A \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (V.8b)$$

Afin d'alléger les notations, ce système d'équations (V.8) peut être mis sous forme adimensionnelle, en posant :

$$\Theta = \frac{E}{RT_\infty} \cdot (T - T_\infty) \quad \omega = \frac{C}{C_o} \quad x = \frac{r}{L} \quad \tau = \frac{a \cdot t}{r_s^2} \quad Z = \frac{z}{L}$$

où L est une longueur caractéristique du stockage, qui peut prendre les valeurs : $L = r_s/2$, r_s , $2r_s$ ou H . T_∞ désigne la température ambiante, et C_o la concentration initiale en substance réactive.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Z^2} + \frac{E}{RT_\infty^2} \cdot \frac{A \cdot Q_m \cdot L^2 \cdot C_o^n}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_\infty}\right) \cdot \omega^n \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \frac{RT_\infty}{E} \cdot \Theta}\right) \\ \frac{\partial \omega}{\partial \tau} = -\frac{A \cdot L^2 \cdot C_o^{n-1}}{a} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_\infty}\right) \cdot \omega^n \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \frac{RT_\infty}{E} \cdot \Theta}\right) \end{array} \right. \quad (V.9)$$

En posant

$$\delta(n, L) = \frac{E}{RT_\infty^2} \cdot \frac{A \cdot Q_m \cdot L^2 \cdot C_o^n}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_\infty}\right) \quad (V.10)$$

$$\begin{cases} B = \frac{E \cdot Q_m \cdot C_o}{\rho \cdot c_p \cdot \bar{R} \cdot T_\infty^2} \\ \xi = \frac{\bar{R} T_\infty}{E} \end{cases}$$

on obtient le système équivalent suivant:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Z^2} + \delta(n, L) \cdot \omega^n \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \xi \cdot \Theta}\right) \quad (\text{V.11a})$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = -\frac{\delta(n, L)}{B} \cdot \omega^n \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \xi \cdot \Theta}\right) \quad (\text{V.11b})$$

V.2.4 Conditions aux limites

Le système (V.11) est applicable en tout point (x,Z) tels que $0 < x < 1$ et $0 < Z < 1$.

En $x = 0$, il faut tenir compte de la symétrie axiale, ce qui s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad (\text{V.12})$$

En $x = 1$, $Z = 0$, et $Z = 1$, ce sont les conditions aux limites qui définissent l'évacuation de la chaleur aux parois. Généralement, les conditions à la paroi sont exprimées selon l'un des trois cas définis dans le *tableau V.1*.

Condition limite	caractérisation
type Dirichlet	température de paroi imposée
type von Neumann	flux imposé à la paroi
type Newton	coefficient de transfert à la paroi donné, température ambiante donnée

tableau V.1 Différentes conditions limites définissant l'évacuation de chaleur à la paroi

Dans le cas d'un stockage en milieu extérieur, les conditions aux limites de type Newton sont les plus représentatives de la réalité, pour les parois latérale et supérieure du silo. Pour la paroi inférieure, ce type de condition sera également retenu si le silo est surélevé. Dans le cas où il repose sur le sol, la condition sera de type Dirichlet.

La conservation du flux de chaleur à la paroi est exprimée par les équations suivantes :

$$-\lambda \cdot \left(\frac{\partial T_{sg}}{\partial r} \right) = h \cdot (T_{sg} - T_{\infty}) \tag{V.13}$$

où h est un coefficient de transfert global entre la surface des grains , à la température T_{sg} et le milieu extérieur. Ce coefficient est défini et explicité au paragraphe suivant.

En différenciant les différentes parois (latérale, supérieure et inférieure), et en utilisant les variables adimensionnelles, les conditions aux limites sont exprimées par le système suivant:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x} \right)_{x=1} = -Bi_{x=1} \cdot \Theta_{x=1} \\ \left(\frac{\partial \Theta}{\partial Z} \right)_{Z=0}^{Z=1} = \pm Bi_{Z=0}^{Z=1} \cdot \Theta_{Z=0}^{Z=1} \end{cases} \tag{V.14}$$

Bi désigne le nombre de Biot, défini par : $Bi_{\substack{x=1 \\ Z=0 \\ Z=1}} = h_{\substack{x=1 \\ Z=0 \\ Z=1}} \cdot \frac{L}{\lambda}$

V.2.5 Echanges thermiques aux parois

En toute rigueur, le transfert thermique à la paroi se décompose en plusieurs processus successifs et/ou simultanés qui sont répertoriés dans la figure V.2.

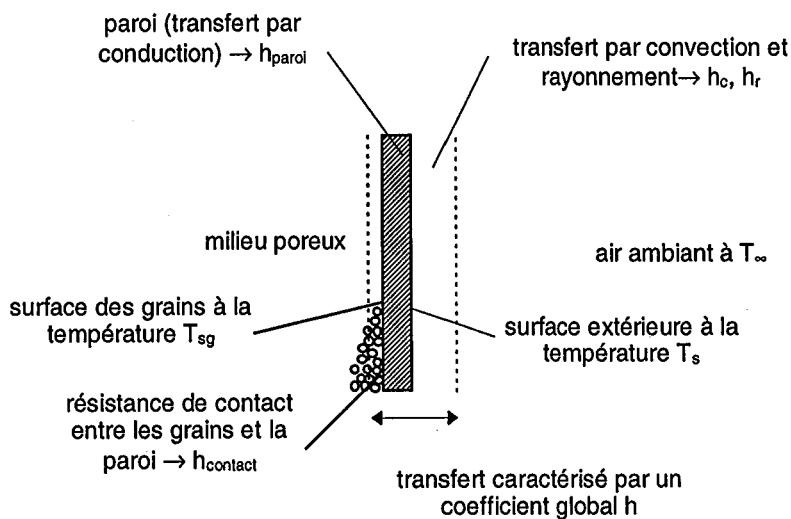


figure V.2 Décomposition du processus de transfert thermique à la paroi

La densité de flux de chaleur par rayonnement entre la paroi extérieure (de petite dimension) et le milieu environnant (de grande dimension) s'écrit :

$$\phi = \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot (T_s^4 - T_\infty^4)$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann = $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$

ε_1 est l'émissivité de la surface du silo

Un coefficient de transfert par rayonnement peut être défini par :

$$h_r = \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot \frac{(T_s^4 - T_\infty^4)}{(T_s - T_\infty)}$$

Cette expression se simplifie quand la différence entre la surface et le milieu ambiant est faible, sous la forme :

$$h_r = 4 \varepsilon_1 \sigma T_\infty^3$$

La résistance globale au transfert est la somme de toutes les résistances en série, ce qui s'écrit :

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_{\text{contact}}} + \frac{1}{h_{\text{paroi}}} + \frac{1}{(h_c + h_r)} \quad (\text{V.15})$$

En pratique, les deux premiers termes sont souvent négligés par rapport au troisième. Le coefficient de transfert se réduit donc à un coefficient de convection et rayonnement : $h = h_c + h_r$. En effet, l'expérience montre que la résistance de contact est faible pour de petites tailles de pores.

Pour des porosités plus élevées, cette résistance sera en partie compensée par l'apparition de la convection naturelle qui contribuera en faveur d'une augmentation du transfert de chaleur. En outre, le transfert radiatif, s'il devient prépondérant aux températures élevées, pourra être négligé aux températures proches de l'ambiante auxquelles nous travaillons.

Le *tableau V.2* donne les coefficients de transfert par convection suivant la géométrie. Il repose sur des données extraites des ouvrages de Bowes^[41], Incropera^[43] et White^[44].

Configuration	Type d'écoulement	Intervalle de validité pour Ra	Relation recommandée	L	N° équation	Expression de h_c (T et P ordinaires) en $W/m^2.K$
cylindre vertical	Turbulent	$10^9 - 10^{12}$	$Nu_L = 0,13.Ra^{1/3}$	H	(V.a)	$h_c = 1,31.(\Delta T)^{1/3}$
	Laminaire	$10^4 - 10^9$	$Nu_L = 0,59.Ra^{1/4}$	H	(V.b)	$h_c = 1,42.(\Delta T/L)^{1/4}$
plans horizontaux chauds exposés par le dessus	Turbulent	$2.10^7 - 3.10^{10}$	$Nu_L = 0,15.Ra^{1/3}$	$r_s/2$ *	(V.c)	$h_c = 1,52.(\Delta T)^{1/3}$
	Laminaire	$10^5 - 2.10^7$	$Nu_L = 0,54.Ra^{1/4}$	$r_s/2$ *	(V.d)	$h_c = 1,32.(\Delta T/L)^{1/4}$
plans horizontaux chauds exposés par le dessous	Laminaire	$3.10^5 - 3.10^{10}$	$Nu_L = 0,27.Ra^{1/4}$	$r_s/2$ *	(V.e)	$h_c = 0,59.(\Delta T/L)^{1/4}$

tableau V.2 Expression du coefficient de transfert de chaleur par convection pour différentes géométries

* Mac Adams utilise comme longueur caractéristique la largeur de la plaque, mais Incropera préconise d'utiliser pour L le rapport aire/périmètre de la surface, ce qui vaut $r_s/2$ pour une plaque circulaire.

Les définitions suivantes y sont utilisées :

- L est une longueur caractéristique liée à la géométrie

- Nombre de Nusselt $Nu_L = \frac{h_c \cdot L}{\lambda_f}$

- Nombre de Rayleigh : $Ra_L = Pr \cdot Gr = \frac{g}{\nu_f \cdot \alpha_f} \cdot L^3 \cdot \frac{\Delta T}{T}$

Gr, le nombre de Grashof, caractérise la nature de l'écoulement, et Pr, le nombre de Prandtl, décrit les propriétés thermiques du fluide. Le nombre de Rayleigh étant le produit de Pr et Gr, il permet également de délimiter les régimes d'écoulement.

- λ_f , α_f et ν_f sont respectivement les conductivité et diffusivité thermiques et la viscosité cinématique du fluide ambiant (air), calculées à la température ambiante T_∞ .

- $\Delta T = T_s - T_\infty$ où T_s est la température de la surface considérée

Pour donner des ordres de grandeur, pour de l'air à 20°C :

$$\begin{cases} \frac{g}{\nu_f \cdot \alpha_f} = 4 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3} \\ \lambda_f = 0,0236 \text{ W / m.K} \end{cases}$$

Afin de situer le régime d'écoulement dans lequel nous nous trouvons en fonction des conditions de simulation, nous avons calculé ci-dessous les limites de changement de régime en fonction de la longueur L et de l'écart de température ΔT , pour trois températures de l'air ambiant. Les résultats concernant la convection sur la paroi latérale sont reportés graphiquement sur la *figure V.3*.

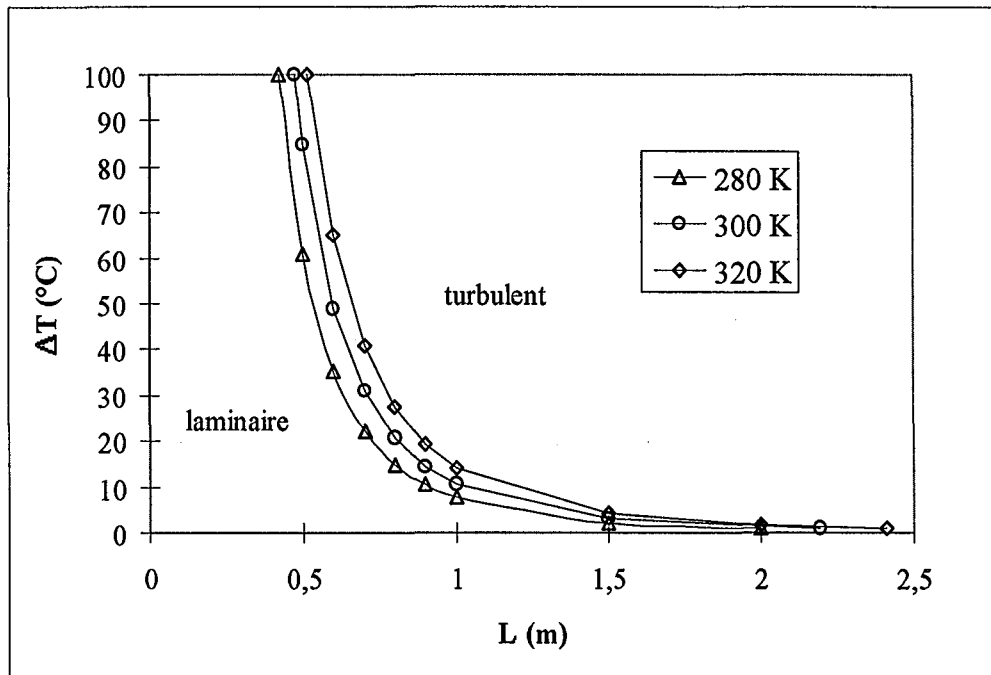


figure V.3 Régime de convection naturelle à la paroi latérale en fonction de la hauteur du silo ($L = H$)

Pour une longueur caractéristique L inférieure à 0,5 m, le régime sera toujours laminaire pour un écart de température inférieur à 100°C. Inversement, au-delà de cette longueur, il faudra utiliser la corrélation en régime turbulent.

V.3. Prévention des emballements thermiques

V.3.1 Résumé de l'étude bibliographique

En pratique, le système précédent d'équations ne peut être résolu analytiquement de façon complète, mais il peut l'être sous des formes simplifiées. De cette façon, en posant un certain nombre d'hypothèses, Frank-Kamenetskii est l'un des premiers auteurs à avoir proposé une méthode simple destinée à la prévision des emballements thermiques. Bowes^[41] et Gray&Lee^[45] en proposent une description détaillée dans leurs ouvrages respectifs. Vu

l'importance de ces résultats et la fréquence de leur utilisation, un résumé de la démarche adoptée est donné au *paragraphe V.3.1.1*.

Cependant, outre une détermination des conditions critiques du stockage par le calcul, la prévention des emballements thermiques peut aussi se faire à partir de mesures expérimentales menées sous forme de tests normalisés. Le principe général de ces tests consiste à étudier l'évolution en température d'un échantillon du produit lorsqu'il est soumis à différentes températures, ou à des conditions ambiantes différentes (atmosphère confinée ou non). Plusieurs tailles d'empilement peuvent également être soumises à ces tests. Nous n'avons pas développé ici plus en détail ces méthodes expérimentales, qui sont toutefois d'une grande utilité notamment parce qu'elles permettent aussi d'accéder à la cinétique de la réaction (décomposition, oxydation, ...) susceptible de se produire lors du stockage. Une revue, et la comparaison de quelques-unes d'entre elles est disponible dans un article de Grever^[46]. Le *paragraphe V.5.2* décrit pour l'une d'elle, l'Analyse Thermique Différentielle, la démarche correspondante. La détermination d'une température critique d'emballement par ces méthodes est cependant insuffisante pour la raison déjà évoquée du changement d'échelle qui déséquilibre le bilan thermique en faveur de la génération de chaleur.

V.3.1.1 Résolution analytique : METHODE DE FRANK-KAMENETSKII :

Le point de départ du raisonnement de Frank-Kamenetskii (F-K) est l'hypothèse suivante :

L'emballement thermique sera évité si le système parvient à un régime stationnaire (du point de vue thermique). Concrètement, l'auteur résout le bilan thermique en régime stationnaire (terme d'accumulation nul), et définit les zones où il existe une solution, donc pour lesquelles le régime permanent sera atteint, et celles où le système n'admet pas de solution, et donc où l'emballement thermique sera probable.

Pour sa résolution, F-K se base sur les hypothèses suivantes :

- le transfert de chaleur se fait exclusivement dans la direction radiale,
- la cinétique de la réaction est d'ordre zéro,

et sur l'approximation exponentielle suivante en considérant que $\xi \cdot \Theta \ll 1$:

$$-\frac{E}{RT} = -\frac{E}{RT_{\infty}} + \frac{\Theta}{1 + \xi \cdot \Theta} \approx -\frac{E}{RT_{\infty}} + \Theta$$

A l'aide des hypothèses énoncées ci-dessus, le bilan (V.11) et la condition limite en $x = 1$ (V.14) se réduisent alors à :

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \delta \cdot \omega^n \cdot \exp(\Theta) = 0 \quad (\text{V.16 a})$$

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial x} \right)_{x=1} = -\text{Bi} \cdot \Theta_{(x=1)} \quad (\text{V.16 b})$$

δ est toujours défini par l'équation (V.10), pour $n = 0$ et $L = r_s$. Dans ce cas, δ est souvent désigné comme constante ou paramètre de F-K :

$$\delta = \frac{E}{RT_\infty^2} \cdot \frac{r_s^2 \cdot A \cdot Q_m}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_\infty}\right) \quad (\text{V.17})$$

Le système simplifié (V.16) a été résolu analytiquement par F-K d'abord pour une géométrie plane. Dans ce cas, les solutions s'écrivent :

$$\Theta(\delta, \text{Bi}, x) = \ln(\exp(\Theta_o)) - 2 \ln \left\{ \cosh \left(x \cdot \sqrt{\frac{\delta \cdot \exp(\Theta_o)}{2}} \right) \right\} \quad (\text{V.18})$$

Θ_o est obtenu par combinaison des équations (V.16b) et (V.18), sous la forme :

$$\ln(\delta) = \ln \left(\frac{2D^2}{\cosh^2(D)} \right) - \frac{2D \cdot \tanh(D)}{\text{Bi}} \quad (\text{V.19})$$

avec
$$D = \sqrt{\frac{\delta \cdot \exp(\Theta_o)}{2}}$$

Lorsque ces solutions existent, donc que le régime permanent peut être atteint par le système, deux cas se présentent : la solution correspond à un état d'équilibre stable ou instable (cf § V.1). F-K a donc délimité l'ensemble des solutions stables par une valeur critique δ_c du paramètre δ , qui dépend à la fois de la géométrie et des conditions aux limites. La *figure V.4* schématise l'ensemble des solutions (V.18) et les différentes zones de stabilité, dans le cas simple où $\text{Bi} \rightarrow 0$, ce qui peut s'écrire $\Theta_{(x=0)} \approx \Theta_{(x=1)}$:

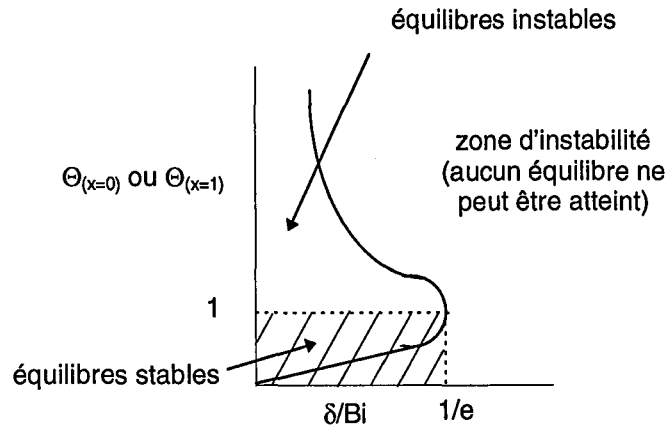


figure V.4 Ensembles des solutions relatives au régime stationnaire (cas où $Bi \rightarrow 0$)

La figure ci-dessus permet de comprendre quelques conclusions de F-K :

- Pour une géométrie plane, la valeur critique de δ sera définie par $\delta_c = Bi/e$. Ainsi, un stockage caractérisé par son paramètre δ atteindra un état d'équilibre si $\delta < \delta_c$ et n'en atteindra aucun dans le cas contraire.
- Parmi les états d'équilibre possibles, l'ensemble des états d'équilibres stables est défini, quand $Bi \rightarrow 0$, par la condition :

$$\Theta_{(x=0)} < \Theta_{(x=0)}^c = 1.$$

Une fois que la valeur de δ_c a été déterminée pour des conditions de stockage données, et introduite dans l'équation (V.17), la température ambiante critique peut être calculée, si tous les autres paramètres sont connus et fixés. De même, une taille critique du stockage peut-être calculée pour une température ambiante donnée.

F-K et d'autres auteurs^[41] ont adopté des démarches similaires pour les autres valeurs de Bi et les différentes géométries. Les solutions obtenues sont toujours de la forme :

$$\Theta = \Theta(\delta, Bi, x)$$

Les valeurs de δ_c sont reportées dans le *tableau V.3* pour une géométrie cylindrique, et des valeurs de Bi extrêmes. Les valeurs de δ_c pour des nombres de Biot intermédiaires sont disponibles sous forme graphique en (*Annexe V.1*). Les températures adimensionnelles critiques correspondantes sont calculées par les équations (V.18) et (V.19), et sont données dans le *tableau V.3* en $x = 0$ pour les valeurs extrêmes de Bi . Pour les nombres de Bi intermédiaires, ces paramètres critiques sont disponibles sous forme graphique en (*Annexe V.2*).

Bi → 0		Bi → ∞	
δ_c	$\Theta_{(x=0)}^c$	δ_c	$\Theta_{(x=0)}^c$
$2 \cdot \text{Bi} / e^{(*)}$	1	2,00	1,39

tableau V.3 Valeur des paramètres critiques δ_c et $\Theta_{(x=0)}^c$ pour une géométrie cylindrique et des nombres de Biot extrêmes.

(*) $e = \exp(1)$

Outre une détermination graphique, δ_c et donc le volume critique du stockage peuvent également être calculés de façon explicite en fonction du nombre de Biot. Plusieurs corrélations sont disponibles dans la littérature. L'une d'entre elles, proposée par Martin et Ruppert^[47] suggère de calculer le paramètre adimensionnel de F-K par la relation ci-dessous :

$$\delta_c(\text{Bi}) = (\delta_c^{-m}(\text{Bi} \rightarrow \infty) + \delta_c^{-m}(\text{Bi} \rightarrow 0))^{-1/m}$$

dans le cas d'une géométrie cylindrique,

$$\delta_c(\text{Bi} \rightarrow 0) = \frac{2 \cdot \text{Bi}}{e} \quad (\text{cf tableau V.3})$$

les auteurs préconisent la valeur $m = 1,125$.

En pratique, l'industriel qui veut s'assurer de la sûreté de son stockage par la méthode de F-K doit calculer δ , $\Theta_{(x=0)}$, et Bi et les comparer à δ_c et $\Theta_{(x=0)}^c$ déterminés graphiquement ou par la formule donnée ci-dessus, en fonction de Bi.

- Si $\delta < \delta_c$ et $\Theta_{(x=0)} < \Theta_{(x=0)}^c$ le stockage atteindra un équilibre stable
- Si $\delta < \delta_c$ et $\Theta_{(x=0)} > \Theta_{(x=0)}^c$ le stockage pourra atteindre un état d'équilibre instable qui évoluera du fait de toute perturbation extérieure, vers un état stable à basse température dans certains cas, ou vers une montée en température rapide donnant lieu à un emballement thermique ou un équilibre stable à haute température (combustion contrôlée par la diffusion de l'Oxygène dans les pores, ...)
- Si $\delta > \delta_c$, aucun équilibre ne pourra être atteint.

La théorie de F-K permet donc de définir un volume, une température initiale de stockage ou une température ambiante critiques comme nous venons de le voir. Elle a donné lieu à de nombreuses études qui sont venues compléter ou améliorer les résultats que nous venons d'exposer. Ainsi, partant des mêmes hypothèses, Chen et Wake^[48] ont déterminé une température ambiante critique qui tient compte de l'humidité de l'air ambiant. Ils montrent ainsi que l'augmentation de l'humidité abaisse la valeur critique de la température ambiante, et rend donc un empilement solide plus exposé à l'emballement. Toujours dans le même esprit, Hensel et coll.^[49] ont déterminé les paramètres critiques non plus pour une température ambiante, mais pour un flux thermique imposé à la surface de l'empilement. Cette étude peut s'appliquer à des couches de particules inflammables déposées sur les surfaces d'équipements industriels générant un flux de chaleur.

V.3.2 Prévention des emballements thermiques par résolution numérique des bilans de chaleur et de matière

La manière la plus sûre de prévoir le comportement thermique d'un stockage reste la simulation. En effet, la non-linéarité des équations qui le caractérisent impose de poser des hypothèses simplificatrices pour une résolution analytique. Nous avons donc effectué une résolution numérique du système précédent à l'aide d'un programme qui est présenté ci-dessous. Celui-ci a été testé en utilisant des données de la littérature, et l'influence des différents paramètres impliqués dans les bilans thermique et massique a été étudiée. Enfin, ce programme a permis la simulation du comportement thermique du stockage d'un insecticide de sol.

V.3.2.1 Présentation du programme de résolution

Il permet de résoudre le système d'équations (V.8), dans le cas le plus général :

- en utilisant une discrétisation en 1D ou 2D
- pour différents ordres de cinétique de réaction, $n = 0, 1, \dots$
- en incluant des corrélations des grandeurs λ, ρ, h, c_p en fonction de la température.

Il fait appel dans sa conception à un code de calcul disponible au laboratoire : DDASSL^[50].

V.3.2.1.1 Code de calcul DDASSL

Ce code résout les systèmes d'équations algébro-différentielles de la forme :

$$F(t, Y, Y') = 0 \quad (V.20)$$

où t est la variable indépendante,

le vecteur Y , solution de l'équation (V.20), est fonction de t

Pour un nombre d'équations N_{eq} à résoudre, F , Y et Y' sont donnés ci-dessous sous forme vectorielle :

$$F = \begin{pmatrix} f_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{N_{eq}} \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_{N_{eq}} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad Y' = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial t} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{\partial y_{N_{eq}}}{\partial t} \end{pmatrix}$$

L'avantage principal de ce logiciel est qu'à chaque pas de temps, les équations du système sont résolues simultanément. Le principe de la résolution consiste à représenter le vecteur Y' par une approximation du premier ordre et de calculer au temps t_r une solution approchée Y_r du système (V.20). Pour une approximation du premier ordre avec différence à gauche, on écrit alors :

$$Y' = \frac{Y_r - Y_{r-1}}{t_r - t_{r-1}}$$

Le système (V.20) peut être réécrit sous la forme :

$$F(t_r, Y_r, \frac{Y_r - Y_{r-1}}{\Delta t_r}) = 0$$

où $t_r = t_0 + \sum_{i=1}^r \Delta t_i$ et $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$

Sous cette forme algébrique, le système peut être résolu par la méthode de Newton appliquée aux matrices. Cette méthode itérative permet de calculer la valeur de Y_r à l'itération $m+1$ à partir de l'itération m , comme suit :

$$Y_r(m+1) = Y_r(m) - f(Y_r) \cdot \left[\frac{1}{\Delta t_r} \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial Y'} \right)_m + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_m \right]^{-1}$$

où $\left(\frac{\partial F}{\partial Y'} \right) = \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_j / \partial t} \right)_{\substack{1 \leq i \leq N_{eq} \\ 1 \leq j \leq N_{eq}}}$ et $\left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right) = \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_j} \right)_{\substack{1 \leq i \leq N_{eq} \\ 1 \leq j \leq N_{eq}}}$; et l'indice m précise que ces deux

vecteurs sont calculés à l'itération m.

La méthode de résolution a convergé vers la solution lorsque les variables $Y_r(m+1)$ et $Y_r(m)$ sont égales à la précision près. Le nombre d'itérations est généralement de 2 ou 3, lorsque la convergence est rapide. Dans le cas contraire, la valeur du pas de temps Δt_r est réduite, et l'itération est reprise jusqu'à obtention de la convergence. Cette approximation du premier ordre est suffisante pour des systèmes différentiels ordinaires (O.D.E : Ordinary Differential Equation), mais généralement insuffisante dans des cas plus complexes. Une approximation à un ordre supérieur peut être obtenue par la méthode de Gear, qui est utilisée dans le code de calcul DDASSL:

$$Y' = \frac{1}{\Delta t_r \cdot \beta_o} \cdot \left[Y_r - \sum_{i=1}^p \alpha_i Y_{r-i} \right]$$

p désigne ici l'ordre de l'approximation, compris entre 1 et 5. Par défaut, le calculateur utilise la valeur la plus élevée : $p = 5$

$\beta_o (> 0)$ et α_i sont des paramètres fixés par la valeur de p

La résolution utilise alors une version modifiée de la méthode de Newton, qui calcule Y_r à l'itération m+1 comme suit :

$$Y_r(m+1) = Y_r(m) - \left[\frac{\partial F}{\partial Y} + \frac{1}{\Delta t_r \cdot \beta_o} \cdot \frac{\partial F}{\partial Y'} \right]^{-1} \cdot F(t_r, Y_r(m), Y'_r)$$

En outre, le pas de temps Δt_r est fixé automatiquement par le code de calcul de façon à optimiser la rapidité de convergence.

V.3.2.1.2 Application à la résolution

La seule contrainte de ce code consiste donc à formuler le problème à résoudre sous la forme (V.20). Dans notre cas, nous disposons de deux fonctions du temps : la température et la concentration, qui sont intégrées sous le même vecteur fonction Y tel que :

$$y_1 = \Theta$$

$$y_2 = \omega$$

Cependant, étant donné que cette résolution doit se faire en tout point du silo, nous avons défini un maillage approprié, basé sur ce même principe, et qui est défini dans ce qui suit.

Le silo étant à symétrie cylindrique, le calcul des températures et des concentrations est effectué sur un rectangle de largeur r_s et de hauteur H. Ce rectangle est découpé suivant un maillage qui comporte N_r noeuds suivant la direction radiale, et N_z suivant la direction axiale.

- le point de l'espace (x,Z) est repéré par ses coordonnées de maillage (i,j), tels que

$$x = r/r_s = (i-1) \cdot \Delta x \quad \text{avec } \Delta x = 1/(N_r-1)$$

$$Z = z/H = (j-1) \cdot \Delta Z \quad \text{avec } \Delta Z = 1/(N_z-1)$$

- la température en (i,j) est définie par la composante du vecteur y telle que :

$$\Theta(i,j) = y_{i+(j-1) \cdot N_r}$$

- la concentration en (i,j) est définie par :

$$\omega(i,j) = y_{i+(j-1) \cdot N_r + N_r \cdot N_z}$$

De même, les dérivées par rapport aux temps de la température et de la concentration sont définies par les composantes du vecteur Y' comme suit :

$$\frac{\partial \Theta(i,j)}{\partial \tau} = y'_{i+(j-1) \cdot N_r} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \omega(i,j)}{\partial \tau} = y'_{i+(j-1) \cdot N_r + N_r \cdot N_z}$$

La figure V.5 représente le maillage permettant de définir le vecteur y en incluant à la fois les températures et concentrations en tout point du silo. A chaque instant t, et en tout point (i,j), les deux équations du système (V.11) doivent être résolues, ce qui revient à résoudre $N_{eq} = 2 \cdot N_r \cdot N_z$ équations. Chacune de ces équations est mise sous la forme (V.20) et constitue une composante du vecteur F. La résolution par DDASSL suppose de définir le vecteur F à annuler à chaque pas de temps, dans le sous-programme RES prévu à cet effet.

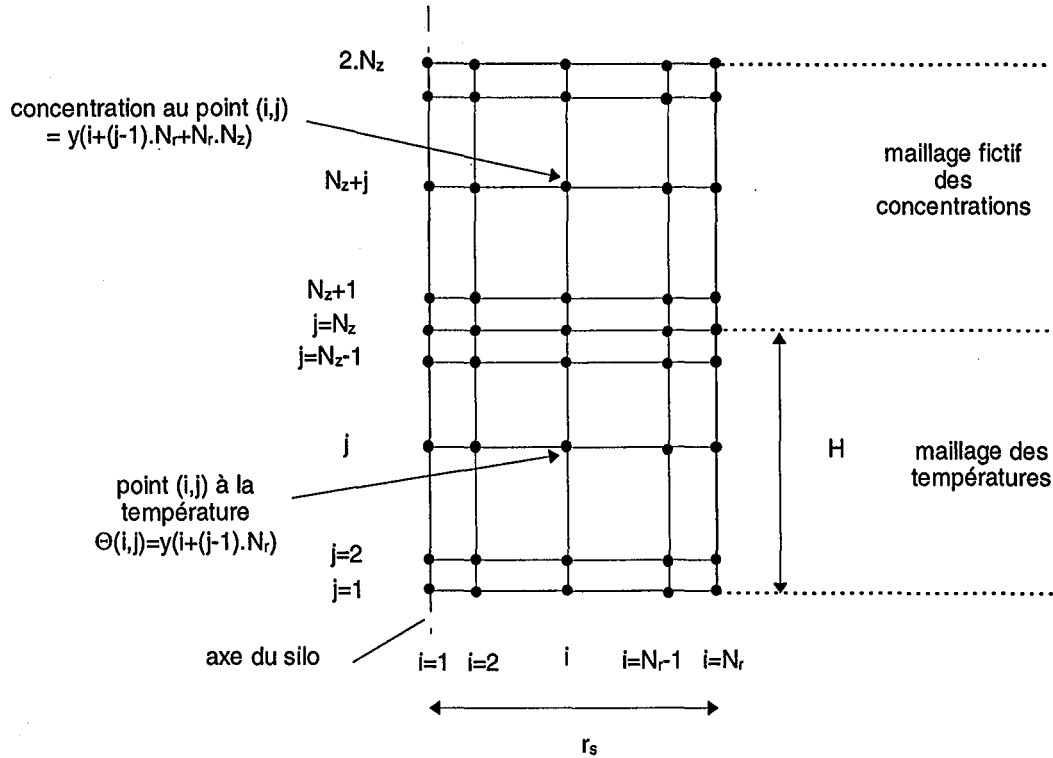


figure V.5 Représentation du maillage utilisé pour la résolution numérique

Pour notre résolution, la symétrie axiale est exprimée en utilisant la loi de l'Hopital :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{x} \cdot \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} \right)$$

Le bilan de chaleur (V.11a) est alors réécrit en $x = 0$, sous la forme :

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = 2 \cdot \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Z^2} + \delta(n, L) \cdot \omega^n \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \xi \cdot \Theta}\right)$$

En $x = 1$, on utilise le développement en série de Taylor à l'ordre 2 :

$$\Theta(x) = \Theta(x_0) + (x - x_0) \cdot \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x} \right)_{x=x_0} + \frac{(x - x_0)^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} + O(x - x_0)^2$$

En posant $x_0 = 1$ et $x = x_0 - \Delta x$, et en exprimant le gradient de température à la paroi

$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial x} \right)_{x=x_0}$ à l'aide de la condition limite (V.14), le terme $\left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} \right)_{x=x_0}$ est déduit aisément. En

$Z = 0$ et $Z = 1$, le raisonnement est similaire.

Précisons également qu'à l'instant initial, les vecteurs Y et Y' que nous introduisons doivent vérifier l'équation (V.20). La discrétisation spatiale est réalisée par la méthode des différences finies centrées.

Ci-dessous, la définition de F est donnée dans le cas général où la symétrie en $x = 0$ et les conditions aux limites n'interviennent pas. Le reste des composantes de ce vecteur est donné dans le listing du sous-programme RES (Annexe V.3).

$\forall 2 \leq i \leq N_r - 1$, et $2 \leq j \leq N_z - 1$,

on pose $k = (i + (j-1) \cdot N_r)$ et $Y_{(k)} = y_k$, $Y'_{(k)} = \frac{\partial y_k}{\partial t}$, $F_{(k)} = f_k$

$$F_{(k)} = -Y'_{(k)} + \frac{Y_{(k+1)} - 2Y_{(k)} + Y_{(k-1)}}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(i-1) \cdot \Delta x} \cdot \frac{Y_{(k+1)} - Y_{(k-1)}}{2 \cdot \Delta x} + \frac{Y_{(k+N_r)} - 2Y_{(k)} + Y_{(k-N_r)}}{(\Delta Z)^2} + \delta \cdot Y_{(k+N_r N_z)}^n \cdot \exp\left(\frac{Y_{(k)}}{1 + \xi \cdot Y_{(k)}}\right)$$

$$F_{(k+N_r N_z)} = Y'_{(k+N_r N_z)} + \frac{\delta}{B} \cdot Y_{(k+N_r N_z)}^n \cdot \exp\left(\frac{Y_{(k)}}{1 + \xi \cdot Y_{(k)}}\right)$$

V.4. Etude de l'influence de paramètres sur la prédiction des emballements thermiques des stockages

L'objectif de cette étude est de mesurer les conséquences d'approximations ou d'hypothèses sur le comportement thermique d'un stockage. Les paramètres impliqués dans le bilan thermique peuvent être regroupés sous différents groupes : ceux intervenant sur le transfert de la chaleur au sein du milieu poreux, ceux liés à la génération de chaleur, et ceux intervenant sur le transfert de chaleur à la paroi.

Bien entendu, la plupart de ces paramètres agissent simultanément sur plusieurs de ces processus. Cette partie propose donc une revue de tous ces paramètres sous forme de simulations de différents scénari mettant en évidence leurs influences respectives sur l'évolution thermique du stockage. Parallèlement, certains de ces scénari feront l'objet d'une étude préventive de type F-K afin de comparer les résultats issus de cette résolution analytique

et ceux de nos simulations. Cette étude a été réalisée en utilisant des données numériques issues de la littérature, qui sont présentées ci-dessous.

V.4.1 Données numériques de la littérature

Les données disponibles sont regroupées dans le *tableau V.4*. Elles concernent les stockages de poudre de liège^[51] et d'un peroxyde, le bis(p-tert-butyl-cyclohexyl) peroxydicarbonate dont la formulation courante est TCP^[52]. Ce dernier est utilisé comme initiateur de réactions de polymérisation ou comme durcisseur pour les polyesters insaturés. Ces deux produits présentent des exothermies de décomposition (TCP) et d'oxydation (liège)

Donnée	Stockage de la poudre de liège	Stockage du TCP
ρ	400 kg/m ³	= -5,43. T(°C) + 616,5 kg/m ³
M	-	386,428 g/mol
c_p	1,88.10 ³ J/kg.K	1,67.10 ³ J/kg.K
λ	= 1,79.10 ⁻⁴ . T(K) + 0,044 W/m.K	= - 5,59.10 ⁻⁴ . T(°C) + 9,43.10 ⁻² W/m.K
n	0	1
A. Δ H	- 1,28.10 ¹⁵ W/m ³	- 10 ³⁵ W/m ³
E	97,1 kJ/mol	201,2 kJ/mol
h_x	= 4,14 ($\Delta T/\pi^{1/2}.r_s$) ^{1/4} + 5,7.((T _∞ /100) ⁴ -(T _s /100) ⁴)/(T _∞ - T _s)	corrélation de Mac Adams (V.a) *

tableau V.4 : Données numériques de la littérature

* Dans l'article, les auteurs considèrent un nombre de Biot $\rightarrow \infty$

V.4.2 Confrontation de la résolution à une simulation de la littérature

Le programme a été testé en reproduisant la simulation relative au stockage de poudre de liège dans une cellule 0,16 m de diamètre et de hauteur identique. La poudre est initialement à T₀ = 293 K. Elle est soumise, à l'instant t = 0, à une température extérieure de 414 K. Des températures intermédiaires en trois rayons adimensionnels différents (x = 0, x = 0,5 et x = 1) sont comparées dans le tableau ci-dessous. Celles de l'article sont estimées à partir des courbes de simulation données par les auteurs, à défaut d'avoir accès aux valeurs numériques.

temps (h)	T (K) centre			T (K) mi-rayon			T (K) bord		
	article	thèse	écart (°C)	article	thèse	écart (°C)	article	thèse	écart (°C)
1,125	305,6	301,9	3,7	333,3	327,1	6,2	406,7	405,0	1,7
2,5	350	344,8	5,2	371,1	365,7	5,4	410,0	409,3	0,7
3,75	377,8	373,9	3,9	388,9	386,3	2,6	412,2	411,3	0,9
5	396,7	392,1	4,6	402,8	399,2	3,6	414,0	412,6	1,4
7,5	414	411,9	2,1	414,0	413,4	0,6		414,3	
12,5	437,8	432,6	5,2	432,2	427,7	4,5		415,7	
13,75	447,2	437,9	9,3	436,1	431,1	5,0		416,0	
15	466,7	445,9	20,8	447,2	435,9	11,3	416,7	416,4	0,3

tableau V.5 Confrontation des simulations à différents temps du stockage

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux présentés par les auteurs jusqu'à 14 heures, compte tenu des erreurs de lecture sur les valeurs de l'article. Au-delà, l'écart augmente rapidement. L'emballlement, notamment, est différé d'environ une heure (il a lieu à $\approx 15,4$ h dans l'article, et à $\approx 16,6$ h par nos simulations) mais se produit dans les deux cas sur l'axe du cylindre. Notons que la méthode d'intégration numérique utilisée par les auteurs pour la résolution des équations aux dérivées partielles en une dimension est celle des éléments finis. Cependant, il n'est pas précisé dans l'article si cette méthode a également été utilisée pour l'intégration par rapport au temps. Pourtant, la méthode utilisée pour celle-ci contribue largement à la précision des simulations, tout du moins lors de la résolution d'équations similaires à celles qui sont concernées ici. En outre, Kossoy^[55] montre que l'utilisation d'une intégration utilisant la méthode de Gear^[50] (donc celle qui est intégrée dans le calculateur DDASSL) est la mieux adaptée à la résolution de ce type de problème. Il est donc difficile de conclure plus précisément à ce sujet, du fait du manque d'informations précises de l'article. Notons enfin que cet écart à l'emballlement est non négligeable, mais est certainement exacerbé par le "front" de température abrupt imposé à l'instant initial à la paroi, et qui est de l'ordre de 120°C. Pour toutes les simulations que nous avons effectuées par la suite, ce front ne dépasse jamais les 70°C (pour certaines simulations relatives au stockage du Dacamox (*cf* § V.5.3)), et il est généralement de l'ordre d'une dizaine de degrés pour les autres simulations. Les courbes

correspondantes sont reportées sur la *figure V.6* pour nos simulations, et sur la *figure V.7* pour celles des auteurs.

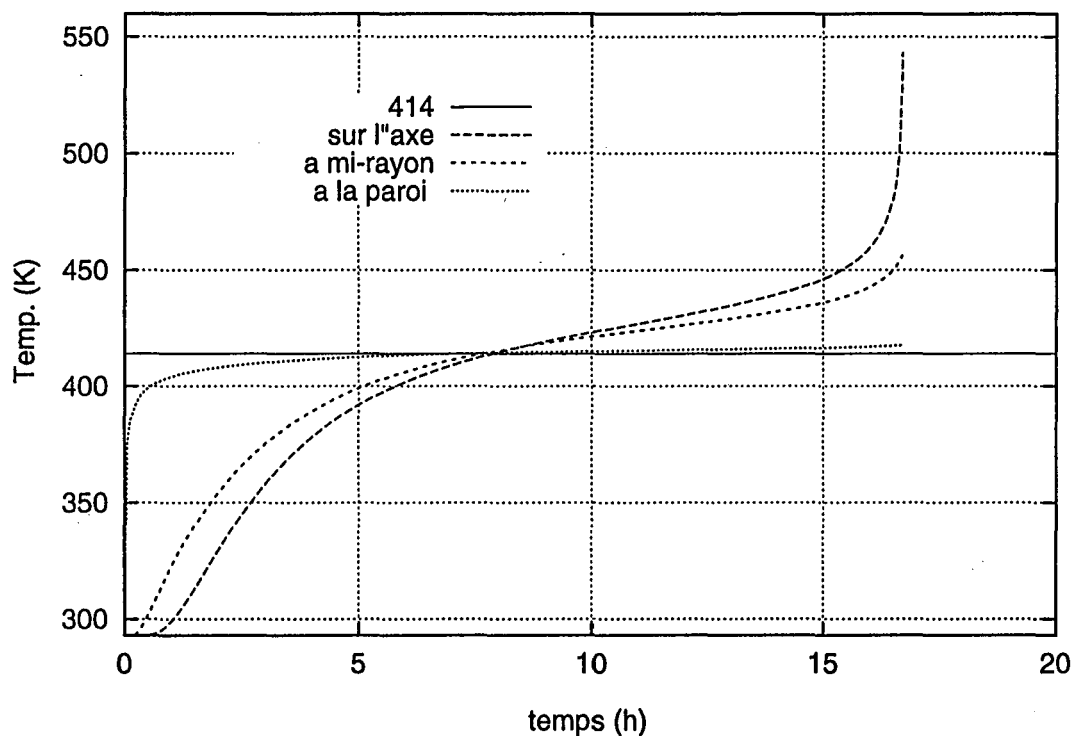
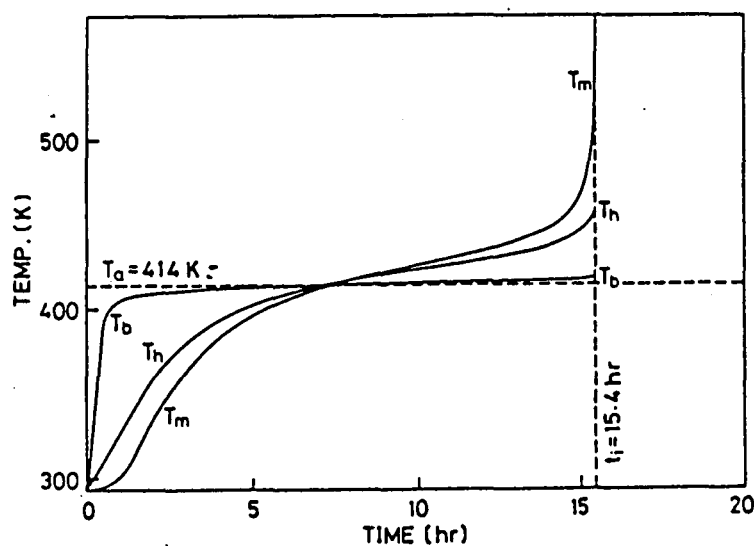


figure V.6 Simulations relatives au stockage de poudre de liège (thèse)



figures V.7 Simulations relatives au stockage de poudre de liège (extrait de l'article de Liang^[51])

V.4.3 Etude d'influence des paramètres

L'étude d'influence de paramètres présentée ci-dessous repose également sur des données extraites de la littérature et qui concernent la décomposition thermique du TCP. Dans un premier temps, la cinétique de réaction sera considérée d'ordre 0, ce qui correspond en fait à un cas où le risque est surestimé, puisque la concentration du produit n'est pas prise en compte dans la cinétique. Par défaut, toutes les simulations qui suivent ont été réalisées avec les données suivantes (tableau V.6), sauf spécification contraire :

Variable	Symbole	valeur par défaut
rayon du silo	r_s	0,4 m
température ambiante	T_∞	25 °C
conductivité thermique	λ	corrélacion de l'article (cf tableau V.4)
masse volumique	ρ	corrélacion de l'article (cf tableau V.4)
coefficient de transfert à la paroi	h	corrélacion de Mac Adams (V.a)
capacité calorifique	c_p	$1,67 \cdot 10^3$ J/kg.K
ordre de la réaction	n	0
génération de chaleur	$A \cdot \Delta H$	$- 10^{35}$ W/m ³
énergie d'activation	E	$201,2 \cdot 10^3$ J/mol
taille du maillage	N_r	91

tableau V.6 Valeurs numériques utilisées par défaut dans les simulations

En outre, pour certaines simulations, les valeurs de δ et $\Theta_{(x=0)}$ ont été calculées pour comparer les prédictions des simulations à celles de la théorie de F-K. Pour reproduire les conditions réelles des études qui sont effectuées à partir de cette théorie, ces paramètres adimensionnels ont été calculés en utilisant les données de l'instant initial.

Enfin, l'abréviation R.P signifie dans ce qui suit que le stockage atteint un régime permanent.

V.4.3.1 Paramètres impliqués dans le transfert de chaleur au sein du milieu poreux

V.4.3.1.1 Température initiale du stockage

Dès lors que le produit stocké est susceptible de réagir, la température initiale du stockage influe de toute évidence sur l'évolution des profils de température au cours du temps. Nous

avons testé plusieurs températures initiales de stockage, pour une même température ambiante T_{∞} fixée à 25°C.

Simulations N°1 à N°5 :

Simulation	T_0 (°C)	$\Theta_{(x=0)}$	$\Theta^c_{(x=0)}$	δ	δ_c	Prévision F-K	Prévision simulation
N°1	30	1,36	1,38	0,32	1,7	stable	R. P
N°2	30,5	1,5	$\leq 1,39$	0,32	1,72	instable	R. P
N°3	38	3,54	$\leq 1,39$	0,33	$\geq 1,78$	instable	R. P.
N°4	38,5	3,68	$\leq 1,39$	0,34	$\geq 1,78$	instable	emballement à ~ 72 h
N°5	48	6,26	$\leq 1,39$	0,36	$\geq 1,78$	instable	emballement à ~ 3,6 h

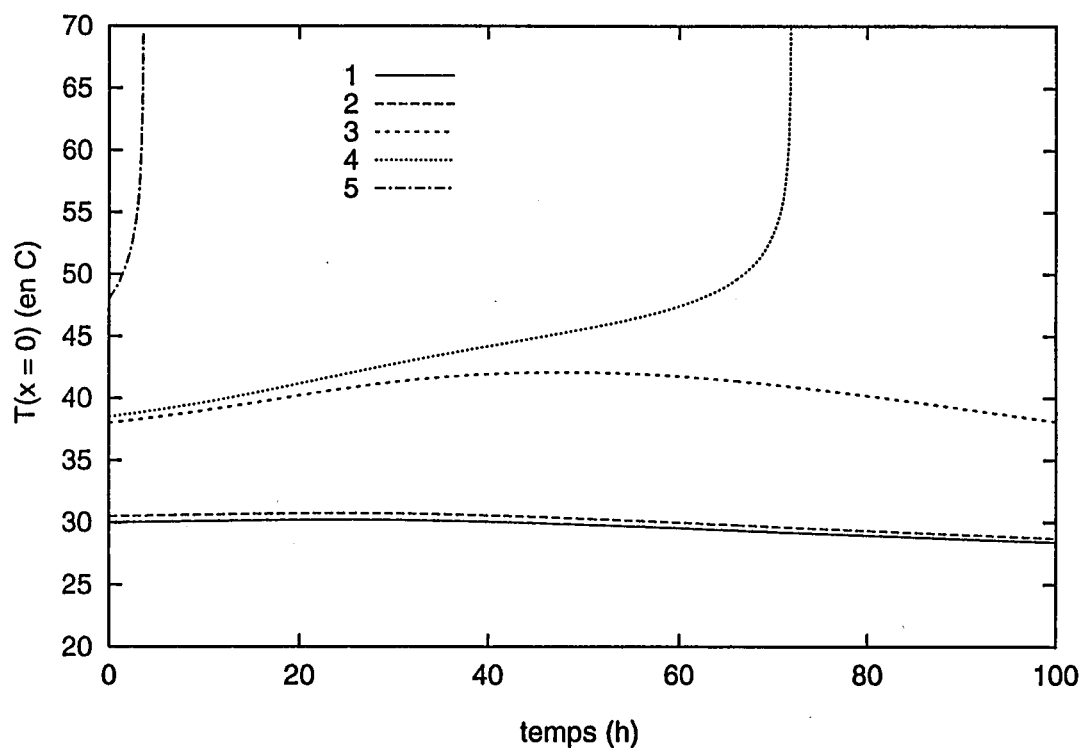


figure V.8 : Influence de la température initiale du stockage sur le profil de température au centre du silo

En-dessous de 38,5°C, le système tend vers un régime permanent plus ou moins rapidement selon la valeur de T_0 comme le montrent les courbes de la figure V.8. A partir de 38,5°C, toutes les simulations prévoient un emballement pour les hypothèses et conditions que l'on s'est fixées. Cette température est donc la température de stockage critique pour notre système.

Par comparaison avec F-K., l'instabilité est prévue à partir de 30,5°C, soit 8°C en deçà des simulations. De plus, chaque emballage prévu par les simulations correspond à un état d'équilibre instable, mais la théorie de F-K ne prévoit pas d'emballage car $\delta < \delta_c$ dans tous les cas de figure.

Cela montre bien que lorsqu'une étude est réalisée à l'aide de la théorie de F-K, il faut non seulement calculer la variable δ du système, mais aussi la température adimensionnelle $\Theta_{(x=0)}$ qui doit être inférieure à $\Theta_{(x=0)}^c$ pour que tout risque soit écarté.

V.4.3.1.2 Température ambiante

Supposons que le produit soit stocké aux environs de 35°C. L'industriel doit alors déterminer la température ambiante critique au-delà de laquelle le stockage présente un risque d'emballage thermique. Nous avons effectué ce calcul par simulation et en utilisant la méthode de F-K, en prenant différentes températures ambiantes entre 20 et 34°C. Les courbes correspondantes sont reportées *figure V.9*.

Simulations N°6 à N°10 : - $T_0 = 35^\circ\text{C}$

Simulation	T_∞ (°C)	$\Theta_{(x=0)}$	$\Theta_{(x=0)}^c$	δ	δ_c	Prévision F-K	Prévision simulation
N°6	20	4,22	$\leq 1,39$	0,08	$\geq 1,785$	instable	R.P
N°7	25	2,72	$\leq 1,39$	0,33	1,785	instable	R.P
N°8	30	1,32	$\geq 1,37$	1,21	1,7	stable	R.P
N°9	31,5	0,91	$\geq 1,37$	1,77	1,68	emballement	emballement à ~ 320 h
N°10	34	0,26	$\geq 1,37$	3,33	$\leq 2,0$	emballement	emballement à ~ 129 h

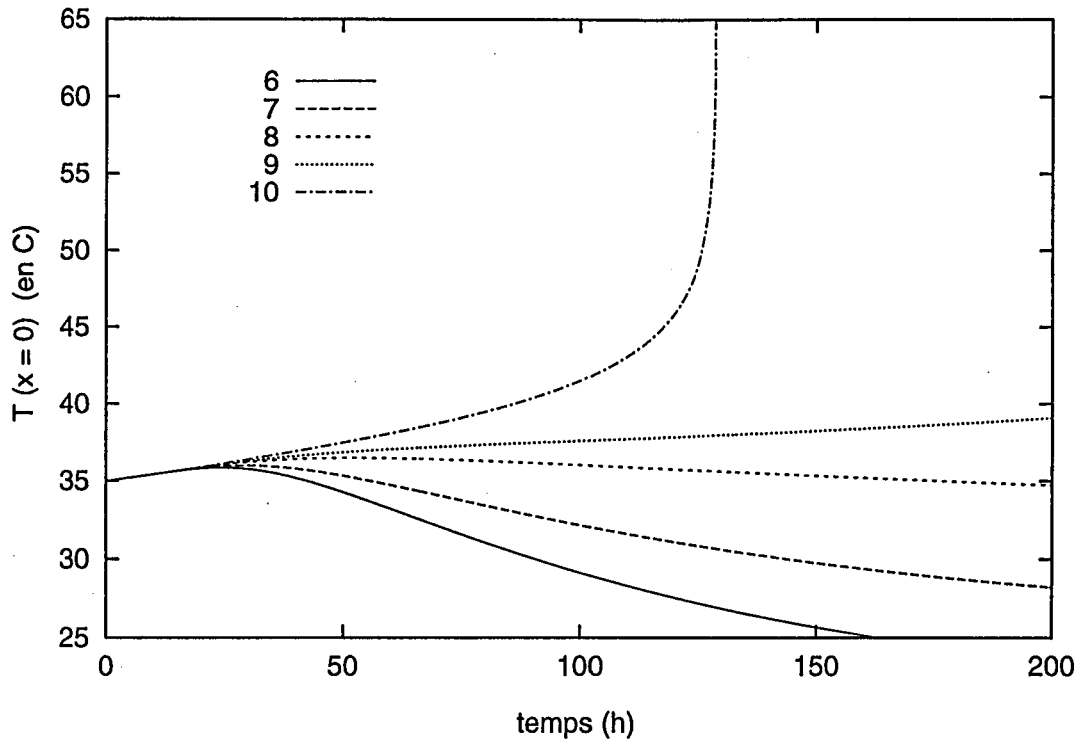


figure V.9 : Influence de la température ambiante sur le profil de température au centre du silo

Plus la température ambiante est élevée, plus le flux de chaleur à la paroi diminue, ce qui fait monter le silo en température. L'emballement aura lieu, à partir de $T_{\infty} = 31,5^{\circ}\text{C}$ pour F-K et d'après les simulations. Les résultats du tableau peuvent cependant paraître étonnants vu qu'un équilibre stable est prévu par F-K à $T_{\infty} = 30^{\circ}\text{C}$, alors que pour des valeurs inférieures de T_{∞} , l'équilibre est instable. En fait, il faut rappeler que la théorie de F-K repose, entre autres, sur l'approximation exponentielle $\xi.\theta \ll 1$. Pour les simulations N°6 et 7, ce terme vaut respectivement 0,05 et 0,03, alors qu'il vaut 0,016 pour la simulation N°8. Pour les simulations N°6 et 7, l'approximation exponentielle ne peut apparemment plus s'appliquer, ce qui explique les prévisions contradictoires qui en découlent. Cependant, si l'on s'en tient à la conclusion du paragraphe précédent, à savoir diagnostiquer un risque d'emballement dès que $\Theta_{(x=0)} > \Theta_{(x=0)}^c$, les cas de figure correspondant aux simulations N°6 et 7 présentent un risque.

La théorie de F-K s'avère donc ici insuffisante pour décrire le comportement du stockage, vu qu'elle donne des résultats similaires pour un cas où le stockage ne présente aucun risque (situations N°6 et 7), et un cas où l'emballement aura lieu (simulation N°9).

V.4.3.1.3 Conductivité thermique

Lorsque tous les autres paramètres sont fixés, une augmentation de la conductivité thermique λ facilite le transfert de chaleur vers les parois, ce qui atténue la montée en température du solide. Le phénomène inverse se produit lorsque λ diminue. Aux abords des conditions critiques, une petite variation de ce paramètre peut être décisive sur l'évolution thermique du stockage. Les simulations ci-dessous considèrent les trois cas suivants :

- λ est corrélé avec la température T ,
- λ est constant et calculé à une température moyenne T_{moy} ,
- λ n'est connu qu'à 20°C.

Ces hypothèses ont été appliquées pour trois températures initiales de stockage, l'une très en-deçà des conditions critiques ($T_0 = 30^\circ\text{C}$), la seconde juste en-deçà de la criticité ($T_0 = 38^\circ\text{C}$), et la troisième à la température critique ($T_0 = 38,5^\circ\text{C}$) déterminée au paragraphe précédent.

Simulations N°11 à 13 :

- $T_0 = 30^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad \Theta_{(x=0)} = 1,36$
- $T_{\text{moy}} = (T_0 + T_\infty)/2$
- $T(t)$: températures en $x = 0$ au temps t
- l'erreur au temps t est calculée par : $\text{err}(t) = |T^{\text{ref}}(t) - T(t)| / T^{\text{ref}}(t)$ où T^{ref} est la valeur de référence pour laquelle λ est corrélé avec la température..

Simulation	hypothèse	δ	T (2 h)	err (2h)	T (15 h)	err (15 h)	T (72 h)	err (72 h)
N°11	$\lambda (T)$	0,32	30,02	ref	30,15	ref	29,15	ref
N°12	$\lambda (T_{\text{moy}})$	0,31	30,02	0 %	30,15	0 %	29,1	0,2 %
N°13	$\lambda (20^\circ\text{C})$	0,29	30,02	0%	30,15	0 %	29,0	0,5 %

Les courbes correspondant aux simulations N°11,12 et 13 étant quasiment confondues, seule la simulation N°11 est reportée sur la *figure V.10*.

Simulations N°14 à 16 :

- $T_o = 38^{\circ}\text{C} \Rightarrow \Theta_{(x=0)} = 3,54$

- $T(t)$, T_{moy} , et $\text{err}(t)$ désignent les mêmes variables que pour les simulations N°11 à 13

Simulation	hypothèse	δ	T (2 h)	err (2h)	T (15 h)	err (15 h)	T (72 h)	err (72 h)
N°14	$\lambda(T)$	0,33	38,2	ref	39,6	ref	40,9	ref
N°15	$\lambda(T_{\text{moy}})$	0,32	38,2	0 %	39,6	0 %	39,5	3,5 %
N°16	$\lambda(20^{\circ}\text{C})$	0,29	38,2	0 %	39,6	0 %	38,0	7,4 %

Simulations N°17 à 19 :

- $T_o = 38,5^{\circ}\text{C} \Rightarrow \Theta_{(x=0)} = 3,54$

- $T(t)$, T_{moy} , et $\text{err}(t)$ désignent les mêmes variables que pour les simulations N°11 à 13

Simulation	hypothèse	δ	T (2 h)	err (2h)	T (48 h)	err (48 h)	T (72 h)	err (72 h)
N°17	$\lambda(T)$	0,34	38,7	ref	45,3	ref	emballement	ref
N°18	$\lambda(T_{\text{moy}})$	0,32	38,7	0 %	43,7	3,6 %	43,0	indéfinie
N°19	$\lambda(20^{\circ}\text{C})$	0,29	38,7	0 %	42,2	7,1 %	39,9	indéfinie

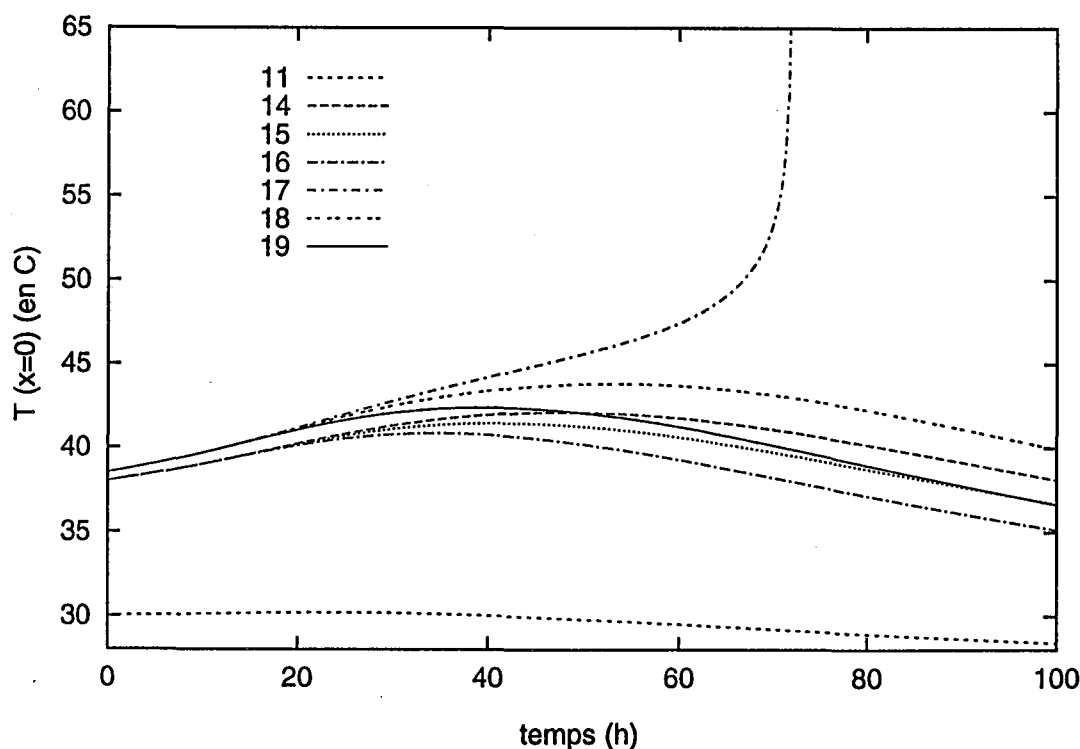


figure V.10 : Influence de la conductivité thermique sur le profil de température au centre du silo
simulations N°11, 14 et 17 : $\lambda = f(T)$, N°15 et 18 : $\lambda = \lambda(T_{\text{moy}})$, N°16 et 19 : $\lambda = \lambda(T_o)$

Dans le cas où la conductivité thermique du produit augmente avec la température, prendre une valeur constante de la conductivité thermique calculée à basse température revient à sous-évaluer le flux de chaleur au sein du milieu poreux. Cela conduit en fait à augmenter la marge de sécurité. Dans le cas du TCP, le phénomène inverse est observé. Ainsi, une simulation effectuée en prenant un λ moyen ou un λ constant calculé à 20°C pourra avoir de graves conséquences puisque l'emballement ne sera pas prévisible (simulations N°18 et 19) alors qu'il aura lieu en réalité, comme le montre la simulation N°17 où λ est corrélé avec la température.

Cependant, il convient de modérer ces propos puisque les conditions de simulation correspondent juste au passage de l'état sub-critique à l'état super-critique, et que toute modification d'un paramètre est susceptible de faire basculer le système dans l'un de ces états. Ainsi, à $T_0 = 38^\circ\text{C}$, les trois hypothèses sur λ (simulations N° 14, 15, 16) donnent des prévisions identiques, mais on peut tout de même noter un écart maximum sur la température sur l'axe du silo de presque 7%. Pour des valeurs de T_0 encore inférieures pour lesquelles le système s'écarte des conditions critiques, l'écart ne dépasse plus 0,5 %.

Enfin, si la seule étude réalisée est de type F-K en ne disposant que d'une valeur de λ à 20°C, la prévision peut être erronée. En effet, si l'on se replace par exemple dans les conditions de la simulation N°9 pour lesquelles l'emballement thermique aura lieu (d'après les simulations), et que les paramètres δ et δ_c sont calculés en utilisant la valeur de λ à 20 °C, les résultats suivants sont obtenus :

$$\delta = 1,6 \quad \text{et} \quad \delta_c = 1,65$$

ce qui correspond à un état d'équilibre stable puisque l'on a aussi : $\Theta_{(x=0)} < \theta_{(x=0)}^c$.

En résumé, il ressort de cette analyse du point de vue d'une étude préventive que :

- si λ est une fonction croissante de T, la prévision par la méthode de type F-K augmente la marge de sécurité
- dans le cas contraire, les résultats de F-K seront en accord avec ceux des simulations, à condition de disposer d'une corrélation de la conductivité thermique avec la température pour le calcul de δ .

V.4.3.1.4 Masse volumique

La masse volumique apparente du solide ρ intervient sur l'accumulation de chaleur au sein du milieu poreux. Comme précédemment, nous avons considéré les trois cas où

- ρ est corrélé avec la température T,
- ρ est constante et calculé à une température moyenne T_{moy} ,
- ρ n'est connu qu'à 20°C.

La figure V.11 reporte les courbes relatives aux simulations N°20 à 25.

Simulations N° 20 à 22 : - $T_o = 38^\circ\text{C}$

Simulation	hypothèse	δ	T (2 h)	err (2h)	T (15 h)	err (15 h)	T (72 h)	err (72 h)
N°20	$\rho(T)$	0,33	38,2	ref	39,6	ref	40,9	ref
N°21	$\rho(T_{moy})$	0,33	38,2	0 %	39,4	0,5 %	41,0	0,2 %
N°22	$\rho(20^\circ\text{C})$	0,33	38,1	0,3 %	39,2	1 %	41,5	1,5 %

Simulations N° 23 à 25 : - $T_o = 38,5^\circ\text{C}$

Simulation	hypothèse	δ	T (2 h)	err (2h)	T (48 h)	err (48 h)	Résultat
N°23	$\rho(T)$	0,34	38,7	ref	45,3	ref	emballement à ~ 72 h
N°24	$\rho(T_{moy})$	0,34	38,7	0 %	44,3	2 %	emballement à ~ 103 h
N°25	$\rho(20^\circ\text{C})$	0,34	38,7	0 %	43,7	3,5 %	emballement à ~ 118 h

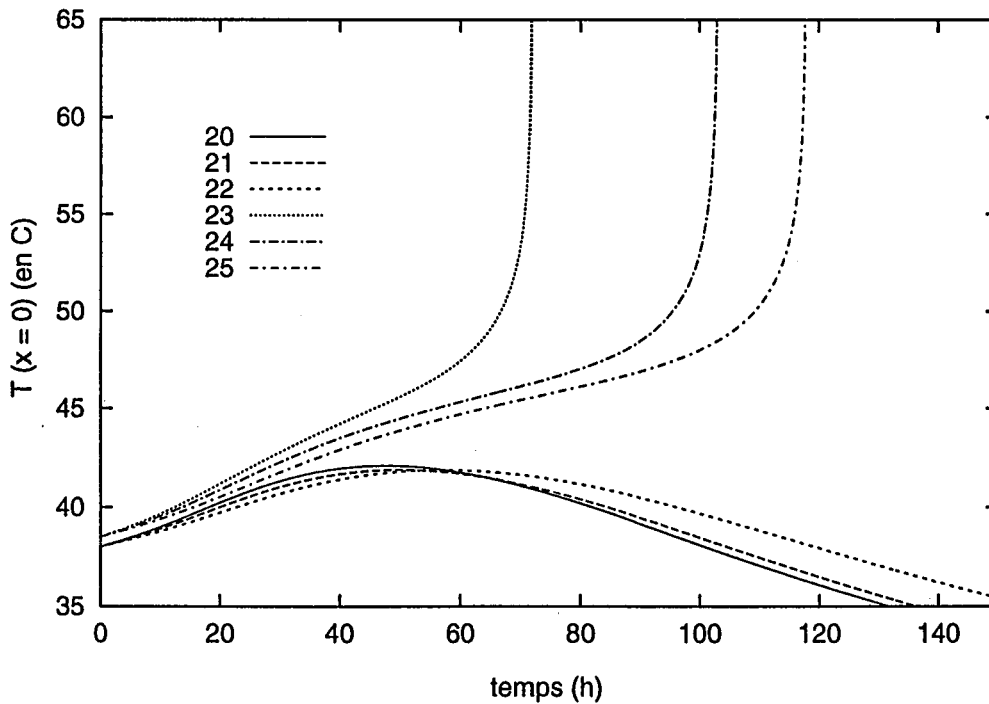


figure V.11 : Influence de la masse volumique sur le profil de température au centre du silo ($T_\infty = 25^\circ\text{C}$)
 simulations N°20 et 23 : $\rho = f(T)$, N°21 et 24 : $\rho = \rho(T_{moy})$, N°22 et 25 : $\rho = \rho(T_o)$

Si la masse volumique apparente ρ est considérée comme constante, cela revient à surestimer sa valeur du fait de la corrélation utilisée (ρ est une fonction décroissante de T). La température de l'élément de volume est alors sous-estimée, du moins dans un premier temps. Globalement, le processus de propagation de chaleur est retardé, puisque la diffusivité thermique $a = \lambda/\rho c_p$ est également sous-estimée. Le refroidissement du système par les parois se fait donc plus lentement, ce qui explique qu'à 72 h, la température soit plus élevée avec les conditions de simulation N°22 qu'avec celles des simulations N°20 et 21.

Globalement l'influence de la masse volumique paraît ici assez faible. Aux conditions critiques, négliger les variations de masse volumique avec la température peut tout au plus retarder l'emballement (simulations 23, 24 et 25).

Cependant, il faut noter que :

- dans le cas (rare) où ρ est une fonction croissante de T , ce risque est écarté
- même à des conditions proches des valeurs critiques ($T_o = 38^\circ\text{C}$), l'erreur maximum sur la température au centre du silo est inférieure à 2 %.

Par contre, la masse volumique apparente dépend, outre de la température, du tassement du solide. L'étude de sûreté devra alors se faire avec la valeur de ρ la plus faible, pour laquelle le milieu poreux est le moins tassé, afin d'être dans les conditions les plus sûres.

V.4.3.2 Paramètres impliqués dans l'évacuation de chaleur

V.4.3.2.1 Rayon du silo

Le dimensionnement du silo destiné au stockage d'un produit à risque nécessite au préalable une étude pour déterminer le rayon critique au-delà duquel le risque d'emballement existe. Nous avons voulu ci-dessous, tester l'influence du rayon du silo sur l'évolution thermique, et comparer ainsi les prévisions déduites de nos simulations, à celle de F-K. Nous nous sommes placés pour ce faire dans des conditions pour lesquelles, si l'équilibre thermique est atteint, il sera stable. Mathématiquement, cela se traduit par : $\Theta_{(x=0)} < \Theta^c_{(x=0)}$.

Simulations N° 26 à 32 : - $T_o = 35^\circ\text{C} \Rightarrow \Theta_{(x=0)} = 1,32$
 - $T_\infty = 30^\circ\text{C}$
 - δ est calculé pour λ (35°C) et ρ (35°C)

simulation	r_s (m)	$\Theta_{(x=0)}^c$	δ	δ_c	Prévision F-K	Simulation
N°26	0,2	1,37	0,3	1,5	stable	R.P
N°27	0,4	> 1,37	1,21	1,7	stable	R.P
N°28	0,43	> 1,37	1,4	1,74	stable	R.P
N°29	0,45	> 1,37	1,53	1,76	stable	emballement à ~ 489 h
N°30	0,47	> 1,37	1,67	1,78	stable	emballement à ~ 251 h
N°31	0,5	> 1,37	1,89	1,785	emballement	emballement à ~ 173 h
N°32	0,6	> 1,37	2,7	> 1,785	emballement	emballement à ~ 115 h

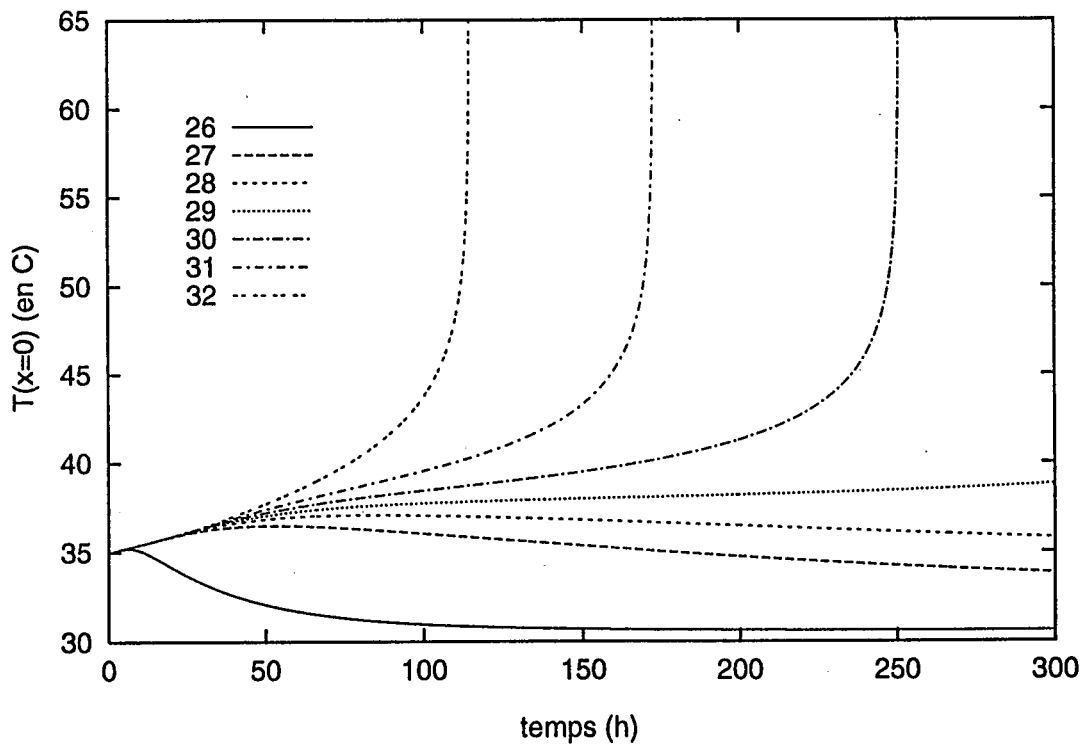


figure V.12 Influence du rayon du silo sur le profil de température au centre du silo

Pour un rayon de silo croissant, le rapport S/V diminue, et l'évacuation de chaleur, proportionnelle à la surface, devient déficitaire par rapport à la génération qui est proportionnelle au volume. Les simulations N°26 à 32 représentées sur la *figure V.12* vérifient bien ces propos puisque le système sera stable pour des rayons $\leq 0,43$ m et instable quand $r_s \geq 0,45$ m. Par contre, les prévisions de F-K définissent un rayon critique $\geq 0,47$ m. Ici

encore, cette méthode semble insuffisante pour prévoir une taille critique du silo avec précision. L'explication suivante peut être avancée : aux abords de la taille critique, les états d'équilibre stable et instable (*figure V.1*) sont de plus en plus proches, et toute variation de paramètre peut faire basculer le système d'un état à l'autre. Notons également, qu'à petite échelle, l'évacuation de chaleur est essentiellement gouvernée par le transfert à la paroi, et le fait de considérer une conductivité thermique constante ne provoque pas une grosse erreur. Par contre, dès lors que l'on travaille à l'échelle industrielle, la contribution de λ à l'évacuation de chaleur devient prédominante, notamment aux temps courts. Ainsi, la marge de sécurité sera augmentée en prenant λ constant si $\lambda = f(T)$ est une fonction croissante, mais pour une fonction décroissante, l'accident pourra ne pas être prévu.

V.4.3.2.2 Coefficient de transfert à la paroi

L'évacuation de chaleur dépend, outre le rayon du silo, du coefficient de transfert à la paroi latérale h_x . Les simulations suivantes étudient l'influence de ce coefficient sur l'évolution du stockage. Pour cela, différentes conditions ont été testées, utilisant une valeur de h_x constante ou corrélée. La *figure V.13* reporte les profils correspondants de la température au centre du silo.

Simulations N°33 à 37 :

- $T_o = 38,5^\circ\text{C}$
- $h_{MA}(T)$: h_x est calculé par la corrélation de Mac Adams (*V.a*)
- $h_{Tan}(T)$: h_x est calculé par la corrélation issue de l'article de Liang^[51].

simulation	hypothèse sur h_x	Résultat
N°33	$h_{MA}(T)$	emballement à ~ 72 h
N°34	$h_{Liang}(T)$	R.P
N°35	$h_{MA}(T_o)$ constant	R.P
N°36	$h_x \rightarrow 0$	emballement à ~ 39 h
N°37	$h_x \rightarrow \infty$	R.P

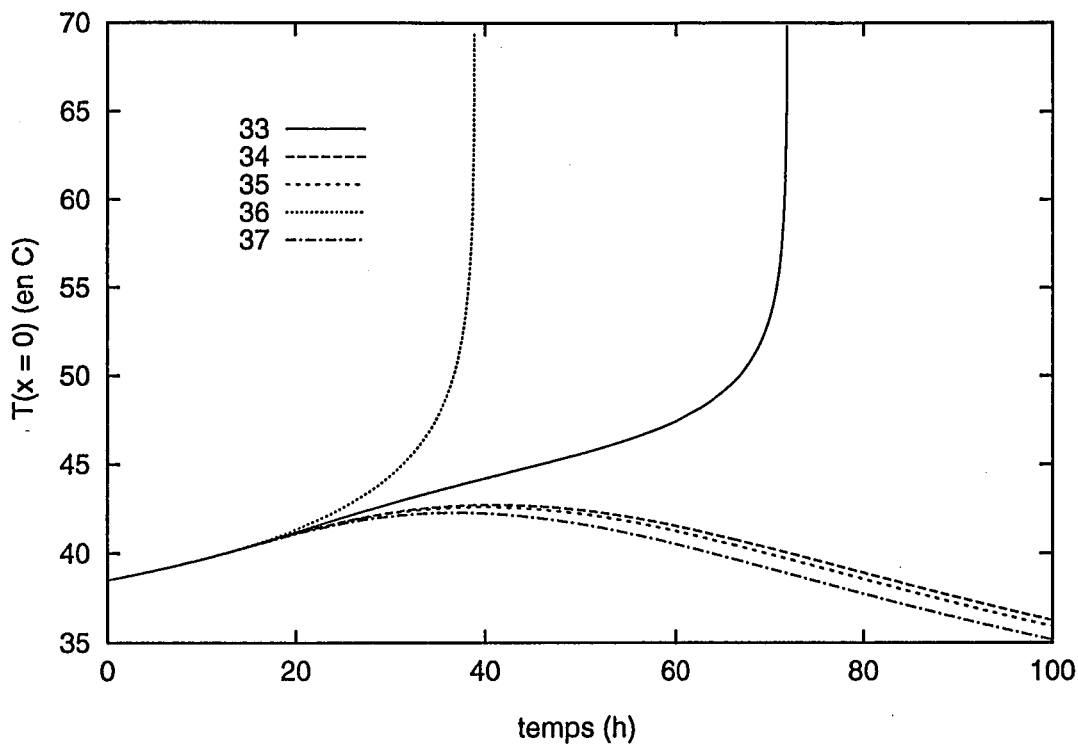


figure V.13 Influence du coefficient de transfert à la paroi latérale sur le profil de température au centre du silo

Simulations N° 33 et 34 : $h_x(T)$, N°35 : $h_x(T_0)$, N°36 : $h_x \rightarrow 0$, N°37 : $h_x \rightarrow \infty$

La vitesse d'évacuation de chaleur est directement proportionnelle au coefficient de transfert à la paroi. Lorsque h_x est pris constant et calculé à T_0 , cela revient à surestimer l'évacuation de chaleur puisque au cours du temps, la température à la paroi diminue du fait de l'échange avec le milieu ambiant qui est à 25°C.

Cependant, surestimer le coefficient h_x , en prenant une corrélation inadaptée (N°34), une valeur constante (N°35) ou infinie (N°37) peut dissimuler une instabilité du stockage. Le cas inverse consistant à se placer dans des conditions de quasi-adiabaticité (N°36), n'est pas non plus une solution puisque l'emballement sera prévu même pour des températures très en-deçà de 38,5°C. Une juste mesure consiste à déterminer expérimentalement le coefficient de transfert à la paroi, lorsque cela est possible, ou à utiliser des corrélations de la littérature adaptées au système. La marge de sécurité est alors suffisante, puisque le transfert par rayonnement est déjà négligé. Par contre, il ne faut pas oublier non plus que la résistance au transfert entre les grains et la paroi interne, ainsi que celle de la paroi ont aussi été omises ici, alors qu'elles constituent un facteur de montée en température du silo.

V.4.3.3 Paramètres liés à la génération de chaleur :

La difficulté majeure d'une étude préventive liée au stockage d'un produit réactif consiste souvent à déterminer les grandeurs cinétiques. Dans l'article d'Ogawaka^[52], la cinétique est déterminée par la méthode de stockage adiabatique : le principe consiste à étudier le comportement adiabatique de l'échantillon, pour différentes températures initiales. Les conditions adiabatiques permettent de relier directement l'augmentation de température T de l'échantillon à la chaleur qu'il génère, suivant l'équation classique :

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_v(t) \quad (\text{V.21})$$

L'identification faite par les auteurs repose sur deux hypothèses :

- l'ordre de réaction est nul
 - la dérivée de T par rapport au temps est constante sur un petit intervalle autour de T,
- ce qui permet de réécrire l'équation précédente sous la forme :

$$\ln\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{A \cdot \Delta H}{\rho c_p}\right)$$

A partir des mesures expérimentales de T(t), le tracé de $\ln(\Delta T/\Delta t)$ vs $1/T$ permet de déduire E par la pente de la droite attendue, et le produit $A \cdot \Delta H$ par l'ordonnée à l'origine.

Cependant, les simulations proposées par les auteurs utilisent une cinétique d'ordre 1, sans que ne soient données les valeurs séparées de A et ΔH , et en notant simplement que d'autres tests (ATD et test de Farmer) concluent pour une cinétique d'ordre 1. En outre, les données cinétiques utilisées pour les simulations sont celles déterminées précédemment. Nous avons donc essayé de retrouver par "tâtonnement", les valeurs de A et ΔH , à partir des courbes et des données dont nous disposons, mais cela n'a jamais été possible en conservant la valeur de E qui est fournie par les auteurs. Notre critère a finalement été le suivant : trouver le couple (A, ΔH) tel que:

- l'emballement n'ait lieu qu'à partir de 54°C lorsque le produit est contenu dans une cellule de 4 cm de rayon (ceci correspond à l'observation expérimentale qui est faite dans l'article)

$$- A.\Delta H = - 10^{35} \text{ W/m}^3$$

Le couple de valeurs retenu pour satisfaire à ces conditions est alors :

$$A = 5.10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ et } \Delta H = - 2.10^7 \text{ J/m}^3$$

L'étude qui a permis cette détermination n'est pas détaillée ici, du fait de sa longueur, et du manque de précision évident lié au manque de données. En outre, notre objectif ici est d'obtenir des ordres de grandeurs corrects pour les valeurs de A et ΔH afin d'étudier leur influence sur le comportement thermique du silo. Par défaut, toutes les simulations présentées ici reposent sur les mêmes données que les précédentes (*cf tableau V.6*), hormis que l'ordre de la réaction est cette fois égal à 1, et que les valeurs de A et ΔH sont celles indiquées ci-dessus.

V.4.3.3.1 Ordre de la réaction

Précédemment, l'étude reposait sur un ordre de réaction égal à 0. Le fait de considérer dans ce qui suit un ordre 1, revient à prendre en compte la concentration du réactif dans la vitesse de réaction. A mesure que le produit est consommé, le flux de chaleur dégagé par la réaction va donc diminuer. Aussi, à la température critique de 38,5 °C déterminée précédemment, le système ne s'emballe plus. Les simulations de la *figure V.14* montrent l'écart observé suivant que l'on considère une réaction d'ordre 0 ou 1.

Simulations N°38 à 43 : $T_{\infty} = 25 \text{ °C}$

Simulation	n	T ₀ (°C)	Résultat de la simulation
N°38	0	38,5	emballement à ~ 72 h
N°39	1	38,5	R.P.
N°40	1	39,5	R.P.
N°41	1	41	emballement à ~ 26 h
N°42	0	41	emballement à ~ 21 h
N°43	1	45	emballement à ~ 8,7 h

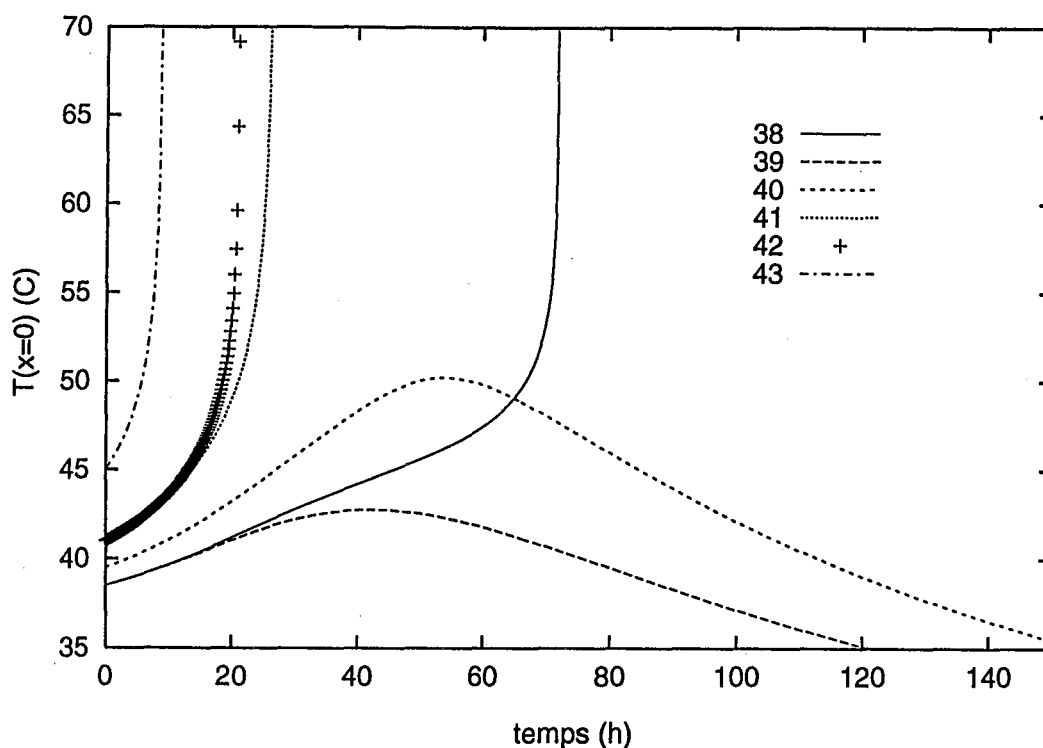


figure V.14 : Influence de l'ordre de la réaction sur le profil de température au centre du silo
 Simulations N°38 et 42 : $n = 0$, N°39, 40, 41 et 43 : $n=1$

Du point de vue de l'étude de sûreté, il est évident que le fait de considérer un ordre 0 va rendre maximum le risque d'emballement thermique. Ainsi, si la réaction est d'ordre 1, la température initiale critique est de 41°C au lieu de $38,5^{\circ}\text{C}$ pour l'ordre 0. Dans ce cas, la marge de sécurité qui en résulte n'est que de $2,5^{\circ}\text{C}$. Cependant cet écart peut certainement prendre des valeurs beaucoup plus élevées, dans le cas de réactions lentes, notamment celles pour lesquelles l'emballement n'aura lieu que si l'exothermie est suffisante. Enfin, pour une température initiale de 41°C , l'emballement prévu par la simulation à l'ordre 1 aura lieu environ 5 heures plus tard que si l'on considère l'hypothèse d'un ordre nul, ce qui constitue une marge de sécurité réaliste. En résumé, la conclusion suivante peut-être avancée : pour une sécurité optimale, il sera toujours intéressant de simuler le stockage à l'ordre 0 puis à l'ordre réel si celui-ci est connu. Si l'écart des prévisions entre ces deux cas est trop important, il faudra se baser sur l'ordre réel à condition de disposer de valeurs précises pour les autres paramètres cinétiques, car leur influence peut également être décisive comme nous allons le voir dans ce qui suit.

V.4.3.3.2 Autres paramètres cinétiques

Le terme de génération de chaleur fait intervenir, outre l'ordre de la réaction, trois paramètres (pour la cinétique qui est retenue ici) :

- A : le facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenius,
- ΔH : la chaleur dégagée par la réaction d'une mole de substance,
- E : l'énergie apparente d'activation.

Ce dernier paramètre représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction ait lieu. Son influence est de ce fait déterminante sur la cinétique, ce qui se traduit mathématiquement par sa présence sous forme d'exponentielle. Ainsi, aux valeurs très élevées de E, la réaction n'aura pas lieu, et, quelque soit la valeur des paramètres A et ΔH , la génération de chaleur sera faible dans le domaine de température qui nous intéresse. Les simulations N°44 à 47 et la *figure V.15* confirment ces conclusions :

Simulations N°44 à 47 : - $T_0 = 40,5^\circ\text{C}$, $T_\infty = 25^\circ\text{C}$

- ordre de réaction : $n = 1$

- $C_0 = 1$ (concentration adimensionnelle du fait des unités de A et ΔH)

Simulation	E (J/mol)	A. ΔH (W/m ³)	δ (n=0)	$\Theta_{(x=0)}$	Résultat de la simulation
N°44	201.10^3	$- 10^{35}$	0,37	4,15	emballement à ~ 28 h
N°45	215.10^3	$- 10^{35}$	< 0,01	4,51	R.P
N°46	215.10^3	$- 2,5.10^{36}$ (*)	0,03	4,51	R.P
N°47	202.10^3	$- 10^{35}$	0,25	4,24	R.P

(*) $A = 2,5.10^{28} \text{ s}^{-1}$ et $\Delta H = - 10^8 \text{ J/m}^3$

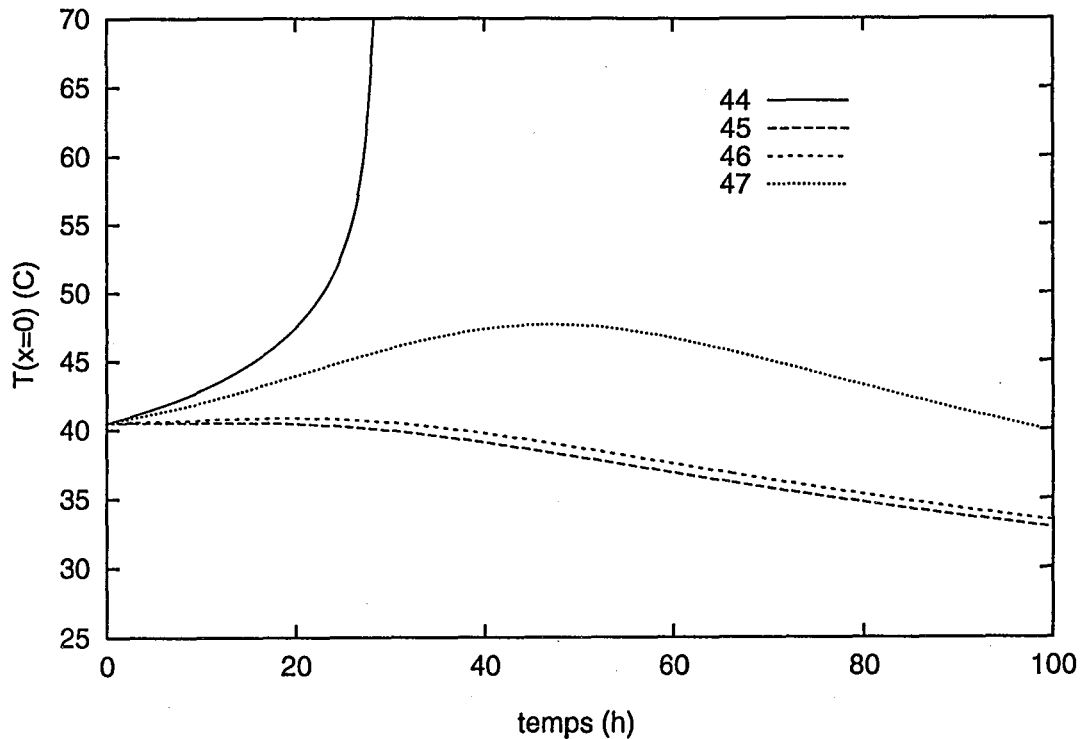


figure V.15 : Influence de l'énergie d'activation sur le profil de température au centre du silo

Aux fortes valeurs de E , l'emballement thermique n'aura pas lieu, même pour une valeur de $A \cdot \Delta H$ 25 fois supérieure à celle qui est donnée par l'article. Les simulations (N°44 et 47) montrent la forte influence de ce paramètre qui à 0,5% près, dicte le comportement du stockage.

Surestimer la valeur de E lors de la détermination d'une cinétique est certainement la plus grande source d'erreur lors d'une étude préventive. A titre de comparaison, les paramètres δ et $\Theta_{(x=0)}$ ont également été calculés pour les différentes valeurs de l'énergie d'activation dans le cas où la cinétique est d'ordre 0. Dans tous les cas, la méthode de Frank-Kamenetskii prévoit un état d'instabilité ($\Theta_{(x=0)} > 1,39$).

Les autres paramètres cinétiques, A et ΔH ont également été testés à valeur constante du produit $A \cdot \Delta H$ dans les simulations N°48 à 51 visualisées sur la figure V.16.

Simulations N°48 à 51 :

- $T_0 = 41^\circ\text{C}$, $T_\infty = 25^\circ\text{C}$
- $E = 201,2 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$
- $C_0 = 1$ (adimensionnelle)

Simulation	A (s^{-1})	ΔH (J/m^3)	Caractérisation	Résultat de la simulation
N°48	$5 \cdot 10^{27}$	$-2 \cdot 10^7$	- réaction rapide - moyennement exothermique	emballement
N°49	$5 \cdot 10^{28}$	$-2 \cdot 10^6$	- réaction très rapide - faiblement exothermique	R.P
N°50	$5 \cdot 10^{26}$	$-2 \cdot 10^8$	- réaction lente - fortement exothermique	emballement à $\sim 21,5 \text{ h}$
N°51	$5 \cdot 10^{25}$	$-2 \cdot 10^8$	- réaction très lente - fortement exothermique	R.P

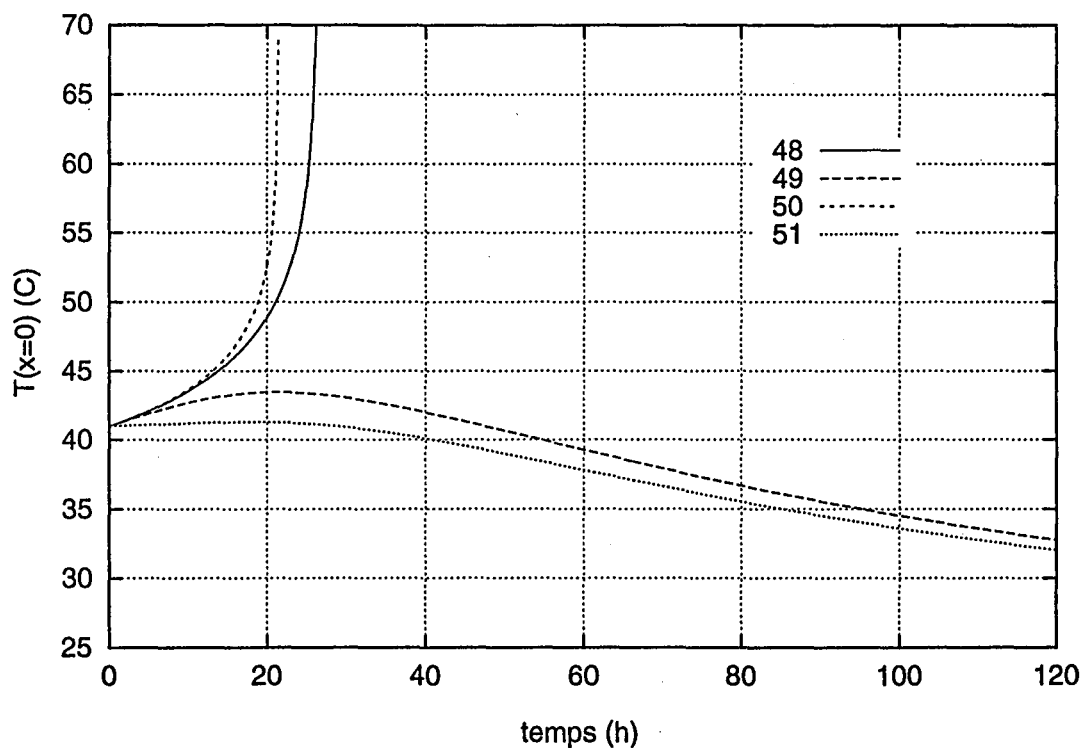


figure V.16 : Influence des paramètres liés à la génération de chaleur (A et ΔH)

La vitesse de la réaction est directement proportionnelle au facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenius A. Plus sa valeur est élevée, plus la consommation de réactif sera rapide, et plus la chaleur dégagée par la réaction sera importante dans les premiers temps. Deux cas sont alors possibles :

- La valeur de ΔH est suffisamment élevée (N°48) pour provoquer la montée en température du silo, et l'emballement aura lieu dans des temps assez courts

- La valeur de ΔH est trop faible (N°49), et le réactif sera entièrement consommé. Le système évolue alors vers un équilibre thermique.

A l'inverse, pour des valeurs plus faibles du facteur préexponentiel A , la réaction est plus lente, et le dégagement de chaleur est plus étalé dans le temps. Si la réaction est suffisamment exothermique (N°50), l'emballement aura tout de même lieu. Par contre, pour une réaction trop lente (N°51), le système évolue vers un régime permanent, même pour une réaction très exothermique.

V.4.4 Hypothèses de résolution

V.4.4.1 Détermination du pas de résolution

La volonté d'introduire à la demande des corrélations pour chaque variable nous a amené à écrire le programme en variables dimensionnelles. De ce fait, le nombre de noeuds N_r sur le rayon doit être suffisamment grand pour le rayon étudié. Les simulations N°52 à 59 nous ont permis de tester différentes valeurs de N_r . Les résultats correspondants sont reportés *figure V.17*.

Simulations N° 52 à 59 : - $T_\infty = 25^\circ\text{C}$, $T_0 = 38,5^\circ\text{C}$

- La simulation N°57 utilisant un nombre de noeuds $N_r = 91$ est la référence

N° simul.	Nr	T (2 h)	err (2h)	T (50 h)	err (50 h)	Résultat
N°52	11	38,7	0 %	45,3	0,7 %	emballement à ~ 74,2 h
N°53	21	38,7	0 %	45,5	0,2 %	emballement à ~ 72,4 h
N°54	41	38,7	0 %	45,6	0 %	emballement à ~ 72 h
N°55	61	38,7	0 %	45,6	0 %	emballement à ~ 71,93 h
N°56	81	38,7	0 %	45,6	0 %	emballement à ~ 71,9 h
N°57	91	38,7	ref	45,6	ref	emballement à ~ 71,9 h
N°58	101	38,7	0 %	45,6	0 %	emballement à ~ 71,9 h
N°59	151	38,7	0 %	45,6	0 %	emballement à ~ 71,9 h

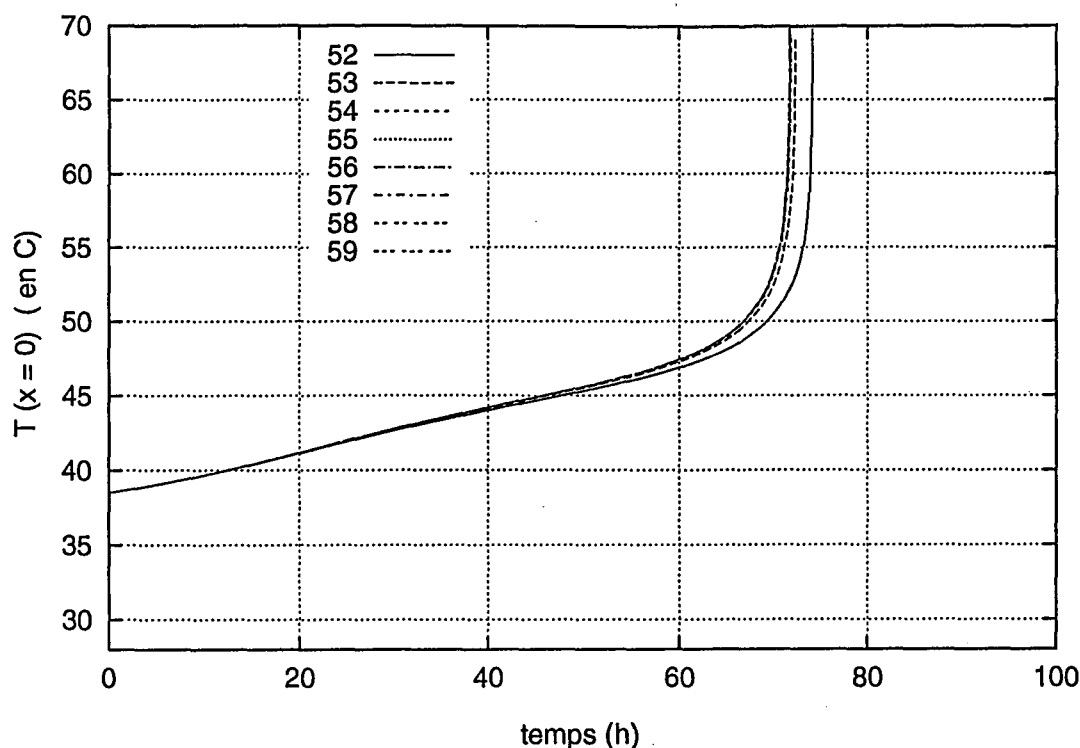


figure V.17 :Détermination du pas spatial de discrétisation aux conditions critiques du stockage

Les courbes relatives aux simulations N^{os} 56 à 59 étant confondues, seule la 59 a été reportée sur la *figure V.17*. Cette dernière peut être commentée comme suit :

Lorsque le nombre de noeuds est trop faible, la discrétisation devient moins précise. En effet, la distance Δr entre deux noeuds consécutifs i et $i+1$ devient trop grande pour pouvoir approximer le gradient de température en i par le terme $(T_{i+1} - T_i)/\Delta r$. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le profil de température au sein du silo est abrupt. A la paroi, notamment, cela revient à surestimer l'évacuation de chaleur puisque le gradient de température y est surestimé. cette imprécision peut parfois donner lieu à une prévision imprécise (simulation N^o52), lorsque l'on se trouve à la limite de la criticité. Pour des nombres de noeuds croissants, les profils de température de la *figure V.17* sont de plus en plus semblables, et nous avons choisi la valeur $N_r = 91$ pour toutes nos simulations (sauf spécification contraire), afin de réaliser un compromis entre précision et temps de calcul. Pour déterminer ce nombre de noeuds minimum, nous nous sommes volontairement placés dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire à la limite de la criticité.

V.4.4.2 Confrontation des modèles 1D et 2D

Généralement, l'hypothèse la plus couramment rencontrée est celle d'un flux de chaleur unidirectionnel (radial). Cependant, pour des silos dont le rapport H/d_s est proche de 1, cette

hypothèse n'est plus très réaliste, physiquement parlant. Les simulations N°60 à 68 ont été effectuées pour différents rapports H/d_s et pour différentes températures initiales, proches de la température critique. Rappelons que celle-ci vaut $38,5^\circ\text{C}$ dans les conditions de stockage étudiées ici. En outre, certaines de ces simulations ont été réalisées en utilisant le modèle 1D, pour comparaison. L'ensemble des résultats est reporté sur la *figure V.18*.

Simulations N° 60 à 66 : - $T_\infty = 25^\circ\text{C}$
 - h_x , h_0 et h_1 sont calculés par les corrélations de Mac Adams respectives (V.a), (V.e), et (V.d)

Simulation	H / d_s	Résolution	T_0 ($^\circ\text{C}$)	Résultat de la simulation
N°60	∞	1D	37,5	R.P
N°61	0,7	2D	37,5	R.P
N°62	2	2D	37,5	R.P
N°63	∞	1D	39,5	emballement à ~ 34,8 h
N°64	0,7	2D	39,5	R.P
N°65	1,5	2D	39,5	emballement à ~ 34,9 h
N°66	2	2D	39,5	emballement à ~ 34,95 h
N°67	∞	1D	44,5	emballement à ~ 8,5 h
N°68	0,7	2D	44,5	emballement à ~ 8,5 h

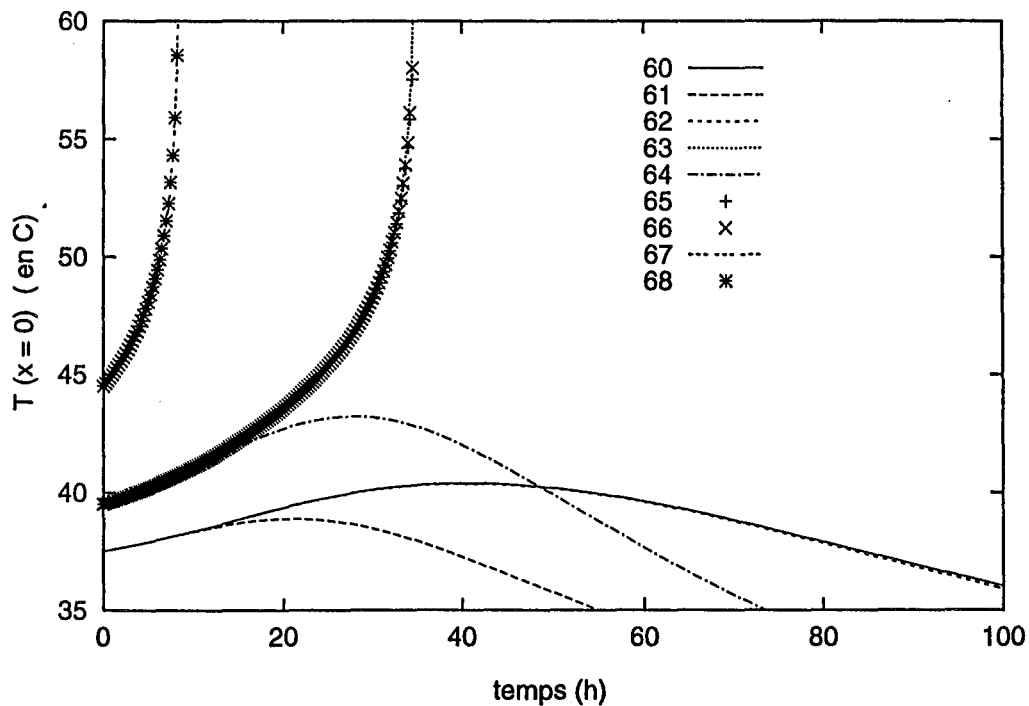


figure V.18 : Confrontation des modélisations en une et deux dimensions

Simulations N° 60, 63 et 67 : $H/d_s \rightarrow \infty$ (1D), N° 61, 64 et 68 : $H/d_s = 0,7$, N° 65 : $H/d_s = 1,5$,
 N°62 et 66 : $H/d_s = 2$

Logiquement, lorsque le rapport hauteur sur diamètre du silo augmente, les simulations en une et deux dimensions sont de plus en plus semblables. Pour une température initiale de stockage ($T_o = 37,5^\circ\text{C}$) légèrement inférieure à la température critique, les trois géométries (1D , $H/d_s = 0,7$ et $H/d_s = 2$) prévoient une évolution du stockage vers le régime permanent. Cependant, la simulation relative à un rapport $H/d_s = 0,7$ évolue vers cet état plus rapidement, puisque le refroidissement par les parois inférieure et supérieure du silo influe plus tôt sur le centre du silo. Lorsque les conditions de stockage sont légèrement super-critiques ($T_o = 39,5^\circ\text{C}$), cette différence se manifeste par une évolution vers le régime permanent, alors que les trois autres géométries ($H/d_s \rightarrow \infty$, $H/d_s = 1,5$ et $H/d_s = 2$) étudiées à cette même température prévoient un emballement. Ainsi, pour un rapport H/d_s inférieur à 1, la modélisation en une dimension surestime le risque. Afin de voir si cette marge de sécurité était trop importante, nous nous sommes placés à une température initiale encore plus élevée ($T_o = 44,5^\circ\text{C}$). Les simulations en 1D et en 2D pour un rapport $H/d_s = 0,7$ ne diffèrent quasiment plus. Dans ces deux cas, l'emballement est prévu aux environs de 8,5 heures. En termes de transferts thermiques, à cette température initiale, la vitesse de la réaction est plus importante, et l'emballement a lieu avant que le refroidissement par les parois n'influe sur la température au centre du silo. Ainsi, plus les conditions de stockage seront super-critiques, moins la géométrie importera sur le comportement thermique du silo.

Du point de vue d'une étude de sûreté, plusieurs conclusions ressortent de cette étude : pour un stockage à géométrie cylindrique, modéliser le stockage en une dimension revient à considérer un silo dont les parois supérieure et inférieure seraient adiabatiques. Cela revient donc à augmenter la marge de sécurité. Lorsque le rapport hauteur sur diamètre du silo est supérieur à 1, cette marge n'est pas trop importante, et la température initiale critique reste identique pour des modélisations en une ou deux dimensions, du moins dans les conditions que nous avons utilisées ici. Pour un silo dont le rapport H/d_s est inférieur à 1, la température initiale critique est légèrement augmentée. Nous ne l'avons pas déterminée exactement ici, mais elle est au plus supérieure de 5°C à celle déterminée par une modélisation en une dimension. Notons cependant que ces conclusions restent spécifiques aux conditions de stockage étudiées ici, puisqu'elles traduisent la compétition entre la génération et l'évacuation de chaleur. Cela implique donc notamment la cinétique de la réaction, et la nature des transferts thermiques aux parois. Cependant, de façon plus générale, une modélisation en une

dimension donne déjà une bonne approximation du comportement thermique du stockage, et si la marge de sécurité qu'elle introduit n'est pas trop importante, cette modélisation semble suffisante dans le cas d'une géométrie de stockage cylindrique.

V.4.5 Résumé de l'influence des paramètres

En résumé, quelques conclusions principales peuvent être dégagées de cette étude :

Trois caractéristiques du stockage sont mises en avant : ce sont la température initiale du stockage, la température ambiante et le rayon du silo qui, lorsque tous les autres paramètres sont fixés, définissent les conditions de criticité. A des conditions sub-critiques, la contribution de chacun de ces autres paramètres n'est pas de la même envergure. Ainsi, la conductivité thermique, et la masse volumique, dont les variations sont généralement faibles avec la température, ont une influence limitée sur le profil de température au centre du silo. Cette influence, toujours dans des conditions de sub-criticité est déjà plus marquée pour des paramètres tels que le coefficient de transfert à la paroi qui influe directement sur le flux de chaleur évacué, et l'énergie d'activation qui, du fait de son implication sous forme exponentielle, impose l'allure générale de la génération de chaleur.

Cependant, tout paramètre peut devenir prépondérant dès lors que le système rejoint le domaine critique. En outre, une étude de type F-K doit tenir compte de données expérimentales précises pour le calcul du nombre adimensionnel δ , au risque, dans le cas contraire, de donner une prédiction erronée sur l'évolution thermique du stockage (cf § V.4.3.1.3).

- Lors d'une étude de sûreté sur un stockage basée sur une résolution numérique, plusieurs conditions doivent être remplies :

- Utilisation de corrélations pour tous les paramètres lorsque celles-ci sont connues, ou bien connaître l'évolution de ces paramètres avec la température pour se placer dans les conditions les plus défavorables.
- Utilisation d'une cinétique d'ordre nul pour prédire le comportement thermique du stockage. Si l'ordre réel de réaction est connu, il peut être utilisé pour l'étude, notamment si l'écart entre les prévisions à l'ordre nul et à l'ordre réel est important. Cela suppose néanmoins de connaître avec précision tous les autres paramètres cinétiques, et notamment l'énergie d'activation.

V.5.2 Estimation des paramètres cinétiques

Les seules données relatives aux produits dont nous disposons sont les thermogrammes issus de l'analyse thermique différentielle (ATD) et de tests BAM d'oxydabilité (Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung). Ces deux méthodes consistent en la mesure du flux généré ou absorbé par la réaction en atmosphère confinée pour l'ATD et en présence d'air pour le test BAM. Pour le Dacamox, la principale cause d'exothermie est due à une décomposition du thiofanox. Celle-ci semble favorisée par la mise sur support de sépiolite. En effet, des ATD réalisées sur le carbamate puis sur l'ensemble (carbamate + support) montrent une exothermie plus importante dans le second cas. Par contre, les tests BAM ne révèlent pas d'oxydation. Enfin, des essais isothermes ont écarté l'hypothèse d'une réaction auto-catalytique. Compte-tenu du peu d'information disponible et de la complexité inévitable de la réaction mise en jeu, nous avons tenté de définir une cinétique globale reproduisant au mieux les résultats de l'ATD.

V.5.2.1 Principe de la mesure par ATD

L'échantillon à examiner est chauffé dans une capsule fermée et le flux thermique absorbé ou produit par l'échantillon est mesuré par rapport au flux thermique échangé par une cellule jumelle vide et placée dans les mêmes conditions. Au cours du chauffage, l'appareil impose sa température à l'échantillon, suivant une progression de température linéaire de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Notons que dans le cas où la température imposée est constante, le caractère auto-catalytique de la réaction peut être mis en évidence, si la chaleur dégagée augmente au cours du temps. Si le produit est sujet à une décomposition thermique, les thermogrammes obtenus par progression de température révèlent un pic exothermique, dont l'allure est reportée ci-dessous.

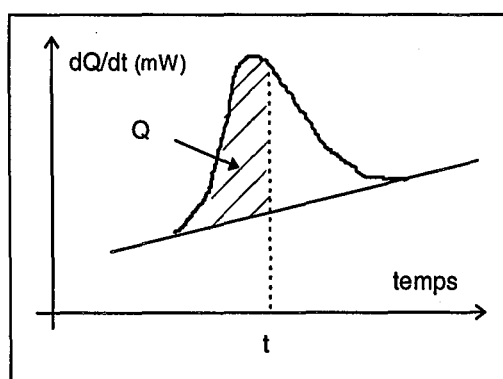


figure V.19 : Allure typique d'un thermogramme issu d'une ATD (cas d'une exothermie)

V.5.2.2 Identification de la cinétique à partir de l'ATD

Nous avons cherché à exprimer la cinétique de décomposition du dacamox par une loi globale de type Arrhenius, tout en sachant que cette décomposition englobe à la fois des processus homogène (puisque le thiofanox se décompose même seul) et catalytique hétérogène (la décomposition est favorisée lorsque le thiofanox est déposé sur le support de sépiolite). Cela laisse supposer de la complexité des processus élémentaires. La détermination des paramètres cinétiques, décrite par Gustin^[53] est développée ci-dessous. A partir du thermogramme schématisé sur la *figure V.19*, nous avons déterminé les valeurs de dQ/dt pour différents temps, puis déduit les valeurs correspondantes de la constante de vitesse expérimentale $k_{\text{exp}}(t)$, en utilisant la relation (V.24). Celle-ci est obtenue en partant de l'expression de la vitesse de la réaction (V.5) qui peut aussi s'écrire :

$$-\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_t}{dt} = k_{\text{exp}} \cdot \left(\frac{n_t}{V}\right)^n \quad (\text{V.22})$$

La combinaison des équations (V.3) et (V.4) permet d'exprimer la consommation de réactif suivant :

$$\frac{dn_t}{dt} = -\left(\frac{dQ}{dt}\right) \cdot \frac{(n_o - n_t)}{Q} \quad (\text{V.23})$$

L'expression de k_{exp} est alors déduite des deux équations précédentes (V.22) et (V.23)

$$k_{\text{exp}} = \left(\frac{dQ}{dt}\right) \cdot \frac{\left(\frac{V \cdot Q_o}{n_o}\right)^{n-1}}{(Q_o - Q)^n} \quad (\text{V.24})$$

L'identification des constantes de vitesse expérimentale (k_{exp}) et théorique ($k_{\text{th}} = A \cdot \exp(-E / \bar{R}T)$) permet d'obtenir les valeurs de A, E, n et Q_o (ou ΔH). A partir de ces valeurs, le flux de chaleur "théorique" dégagé par la réaction est calculé. Pour l'identification, nous avons considéré les trois cas suivants :

- (1) n est imposé à 1 \Rightarrow identification de A et E
- (2) n est imposé à 2 \Rightarrow identification de A et E
- (3) n est laissé libre \Rightarrow l'identification se fait sur les trois paramètres : n, A, et E

Des trois cinétiques obtenues, la troisième donne les résultats les plus approchants de l'ATD. L'ordre apparent correspondant est égal à 3. Cette valeur peut être justifiée par la complexité des processus de réaction que nous avons décrits précédemment. Les flux théoriques

correspondants ainsi que le flux expérimental (provenant de l'ATD) sont reportés sur la figure V.20. Les courbes intégrales correspondantes ont été reportées figure V.21 montrant à nouveau la bonne adéquation de l'expérience avec la cinétique (3). La cinétique (2) sous-estime légèrement l'exothermicité de la réaction, alors que la cinétique (1) reste très éloignée de l'expérience.

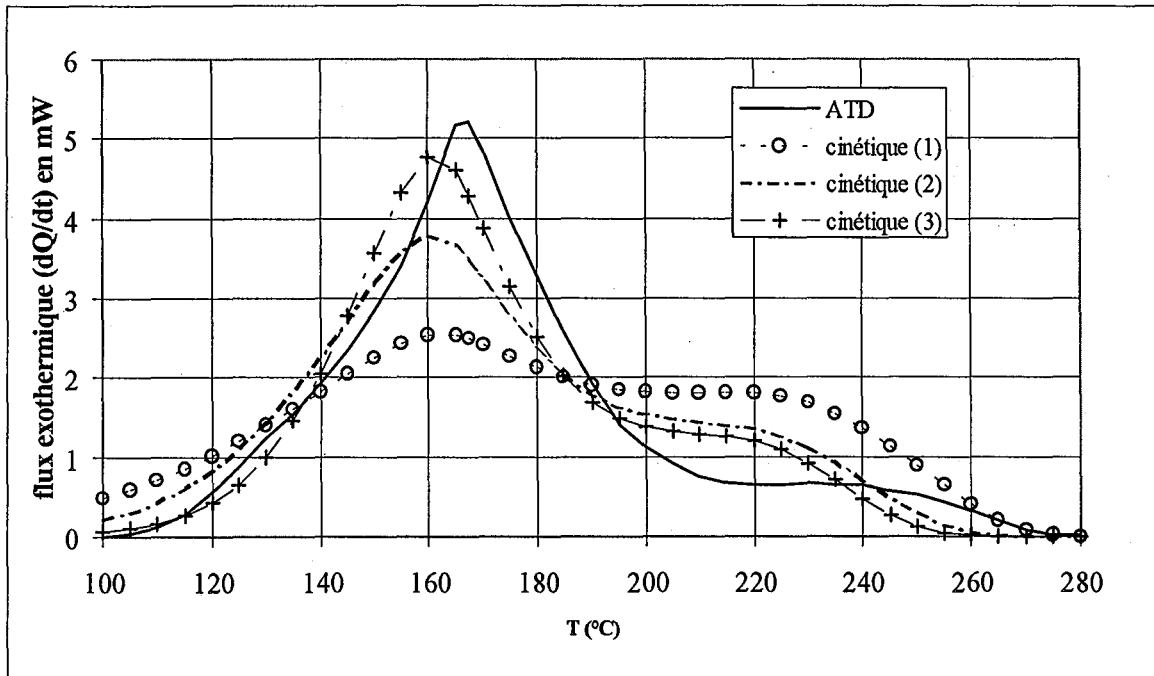


figure V.20 : Comparaison des flux exothermiques expérimental et calculés par les trois modèles

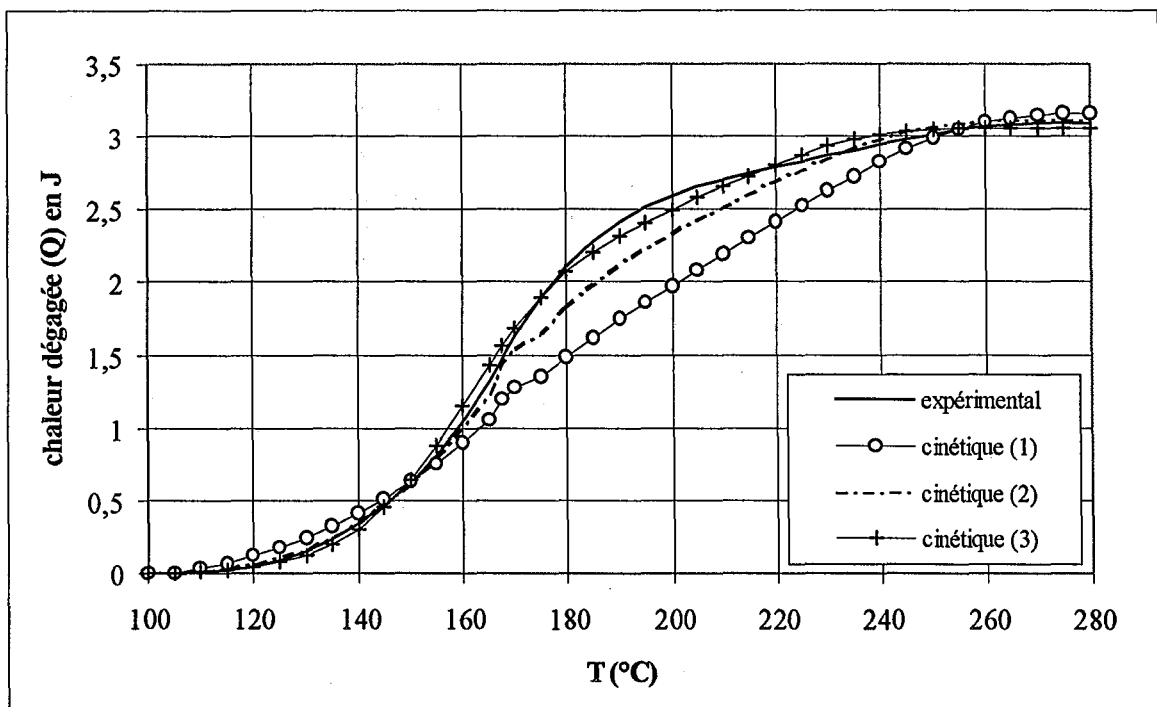


figure V.21 : Quantités de chaleur dégagées par l'ATD et par les trois cinétiques proposées

Au vu de ces résultats, le stockage de dacamox a été simulé pour les cinétiques (2) et (3), dont les données numériques figurent dans le *tableau V.7*. La cinétique (1) est trop éloignée de l'ATD pour pouvoir représenter la réaction de décomposition observée.

Cinétique	(1)	(2)	(3)
n	1	2	3
A $s^{-1} \cdot (kg \cdot m^{-3})^{1-n}$	$4,5 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^8$
ΔH kJ/(kg thiofanox)	$- 3,1 \cdot 10^3$	$- 3,08 \cdot 10^3$	$- 3,03 \cdot 10^3$
E J/mol	$4,6 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^4$	$1,28 \cdot 10^5$

tableau V.7 : Données relatives aux trois cinétiques proposées

V.5.3 Simulation d'un stockage de Dacamox

V.5.3.1 Données

Toutes les données utilisées pour les simulations sont regroupées dans le tableau ci-dessous. Celles-ci sont issues des données industrielles, de nos mesures et analyses, et de la littérature. Les valeurs de la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la masse volumique résultent de mesures effectuées sur le support seul, car nous ne disposons pas de produit formulé. Cette approximation est cependant plausible du fait de la faible proportion de thiofanox dans le Dacamox 5G. En outre, le silo n'ayant pas une géométrie simple ni symétrique, il a été assimilé à un cylindre dont les dimensions sont données dans le *tableau V.8*.

Donnée	Sépiolite (support)	Caractéristiques du stockage de Dacamox	
ρ	non tassée : 530-555 kg/m ³ tassée : 555-600 kg/m ³	cinétique	(2) ou (3)
c_p (J/g.K)	$2,92 \cdot 10^{-3} T(K) + 0,233$	Taille du silo	$r_s = 2$ m $H = 2,5$ m
λ (W/m.K)	$4,7 \cdot 10^{-4} \cdot T(^{\circ}C) + 0,11$	h_x	corrélation (V.a)
		h_0	corrélation (V.e)
		h_1	corrélation (V.c)

tableau V.8 Données utilisées pour les simulations relatives au stockage du Dacamox

V.5.3.2 Température initiale critique

Lors de la formulation, le thiofanox qui est à 56°C est déposé sur la sépiolite à 37°C. Nous avons donc testé des températures initiales supérieures à ces valeurs pour les simulations, afin de déterminer la température initiale critique lorsque la température ambiante est de 25°C. Cette température critique a été déterminée pour chacune des cinétiques (2) et (3) définies précédemment. Les courbes relatives à ces simulations sont reportées respectivement sur les figures V.22 et V.23.

Simulations N°69 à 76 : - $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$
 - $\rho = 555 \text{ kg/m}^3$

Simulation	cinétique	T_0 (°C)	$T_{(x=0)}$ à 72h (°C)	Résultat de la simulation
N°69	(2)	40	43,8	échauffement lent
N°70	(2)	45	51,7	échauffement lent
N°71	(2)	50	63	échauffement rapide
N°72	(2)	55	88	échauffement très rapide
N°73	(3)	80	82	échauffement lent
N°74	(3)	85	89,4	échauffement lent
N°75	(3)	90	99,5	échauffement rapide
N°76	(3)	95	125	échauffement très rapide

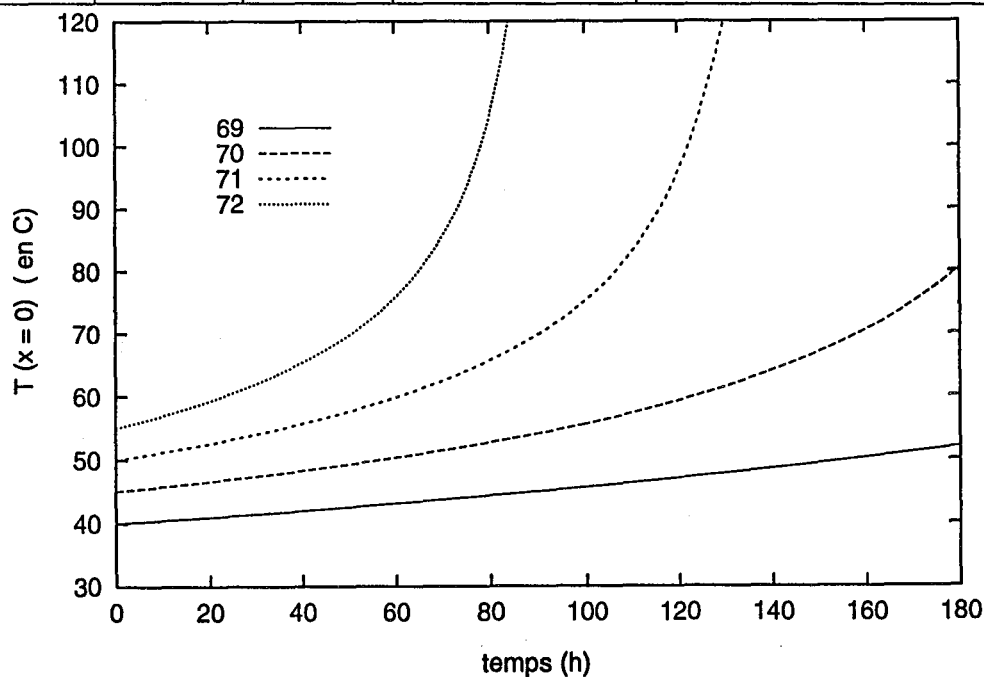


figure V.22 : Evolution de la température au centre du silo pour différentes températures initiales du stockage (cinétique (2))

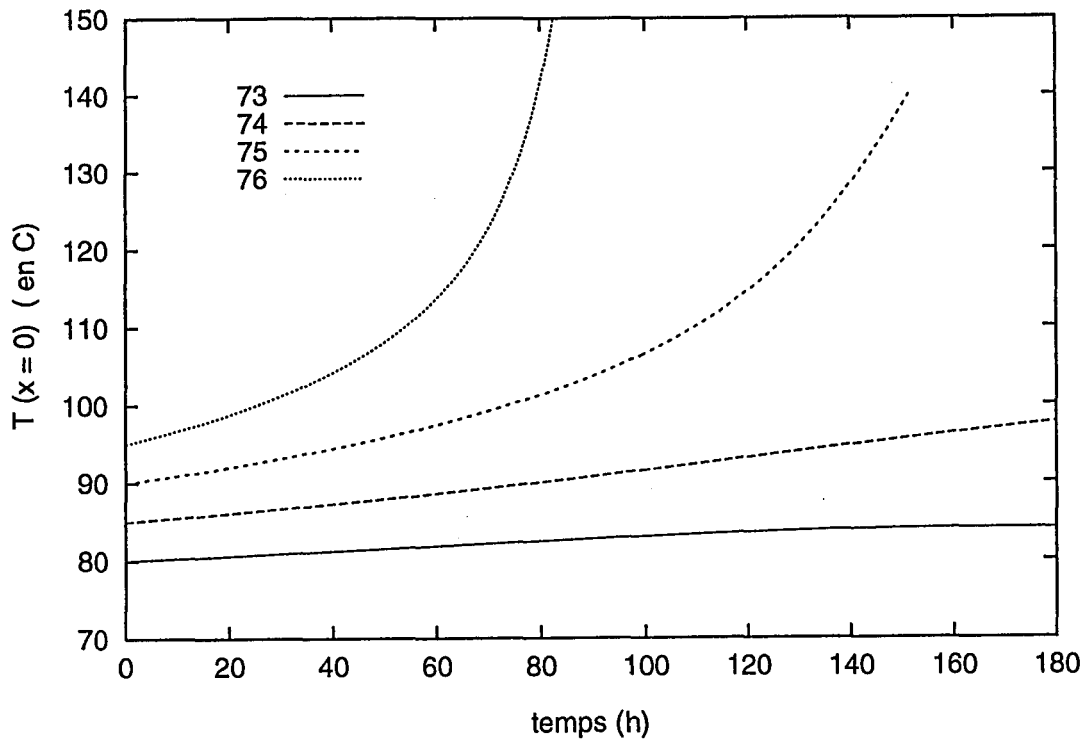


figure V.23 : Evolution de la température au centre du silo pour différentes températures initiales du stockage (cinétique (3))

Suivant la cinétique utilisée, la température initiale critique sera très différente : avec une cinétique d'ordre 2, le stockage va monter en température dès que $T_o = 45-50^{\circ}\text{C}$. Dans ce cas, le stockage est toujours soumis à un risque non négligeable, vu que le dépôt du thiofanox sur le support se fait dans cette gamme de température $[37;50^{\circ}\text{C}]$. A $T_o = 50^{\circ}\text{C}$, la génération de chaleur s'accélère pour des durées de stockage supérieures à 90 h. Cependant, le produit n'est théoriquement pas stocké pendant de longues périodes (un week-end, soit 72 h au maximum). L'ensachage qui s'ensuit doit en principe réduire la température puisque le rapport surface sur volume est augmenté, ainsi que l'évacuation de chaleur. Cependant, si pour une raison quelconque (problème technique,...) la durée de stockage est prolongée, le silo présente de gros risques d'échauffement.

La cinétique (3) ne présente quant à elle une accélération notable qu'au-delà de 85°C . Le risque encouru est moindre, et résultera d'une erreur dans l'étape précédente (dépôt du thiofanox effectuée à une température trop élevée par exemple). Ce risque, qui existe

cependant, pourrait également expliquer les accidents qui ont déjà eu lieu lors du stockage de granulés de Dacamox.

V.5.3.3 Température ambiante

Les températures initiales critiques de stockage relatives à chacune des cinétiques ont été définies au *paragraphe V.5.3.2*, pour une température ambiante de 25°C. L'objectif maintenant est de voir les conséquences d'une température ambiante supérieure. Les simulations ci-dessous concernent des stockages dont la température initiale prend sa valeur critique, pour différentes valeurs de T_{∞} . Les *figures V.24* et *V.25* donnent les simulations correspondantes pour les cinétiques respectives (2) et (3).

Simulations N°72, 77 et 78 : - cinétique (2)

Simulation	cinétique	T_{∞} (°C)	T_0 (°C)	Influence de T_{∞}
N°72	(2)	25	50	référence
N°77	(2)	30	50	faible
N°78	(2)	35	50	faible

Simulations N°75, 79 et 80 : - cinétique (3)

Simulation	cinétique	T_{∞} (°C)	T_0 (°C)	Influence de T_{∞}
N°75	(3)	25	90	référence
N°79	(3)	30	90	faible
N°80	(3)	35	90	faible

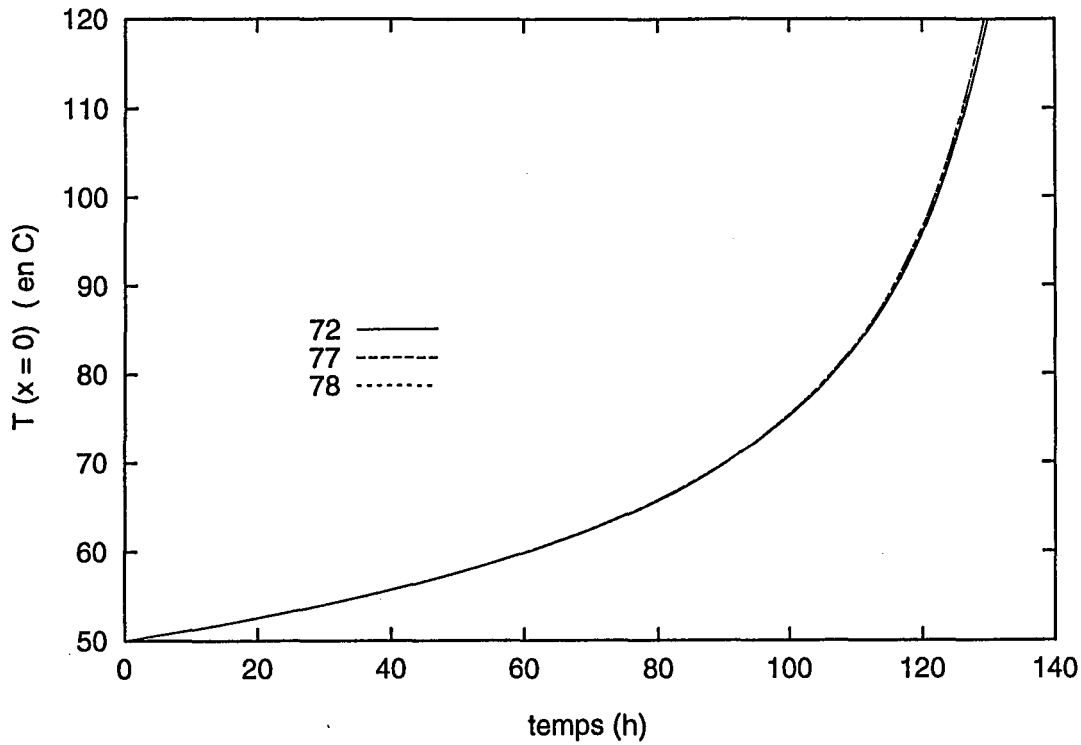


figure V.24 : Influence de la température ambiante sur le profil de température au centre du silo (cinétique (2))
 Simulations N° 72 : $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$, N°77 : $T_{\infty} = 30^{\circ}\text{C}$ et N°78 : $T_{\infty} = 35^{\circ}\text{C}$

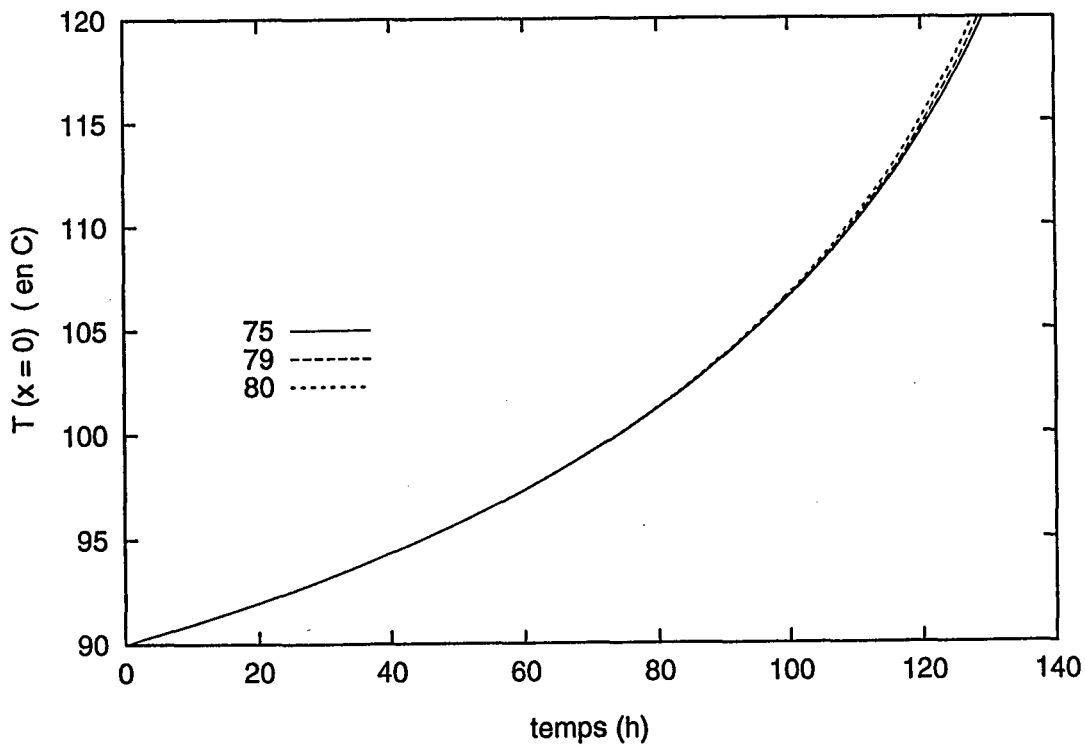


figure V.25 : Influence de la température ambiante sur le profil de température au centre du silo (cinétique (3))
 Simulations N° 75 : $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$, N°79 : $T_{\infty} = 30^{\circ}\text{C}$ et N°80 : $T_{\infty} = 35^{\circ}\text{C}$

La température ambiante n'influe sur la température au centre du silo qu'à des temps supérieurs à 40 heures pour la cinétique (2) et 100 heures pour la cinétique (3). Cette influence est peu perceptible lorsque la montée en température est amorcée et elle ne peut donc expliquer un emballement.

V.5.3.4 Tassement

Lors de la mise en silo, le Dacamox pourra être plus ou moins tassé. Nous avons voulu observer l'incidence que cela pouvait avoir sur l'évolution de la température au centre du silo. Les figures V.26 et V.27 présentent les simulations correspondantes pour les cinétique respectives (2) et (3). Pour se placer dans les conditions les plus défavorables, la corrélation donnant la conductivité thermique effective en fonction de la température est celle du support non tassé.

En outre, différentes concentrations initiales en matière active ont été utilisées étant donné que la concentration est proportionnelle au tassement. Celles-ci ont été calculées en tenant compte de la composition du Dacamox (5% massique de matière active).

Simulations N°71, 74 et 81 à 84 : $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$

Simulation	cinétique	T_0 (°C)	ρ (kg/m ³)	C_0 (kg/m ³)	Influence du tassement
N°71	(2)	50	555	27,75	référence
N°81	(2)	50	530	26,5	moyenne
N°82	(2)	50	600	30	moyenne
N°74	(3)	85	555	27,75	référence
N°83	(3)	85	530	26,5	moyenne
N°84	(3)	85	600	30	importante

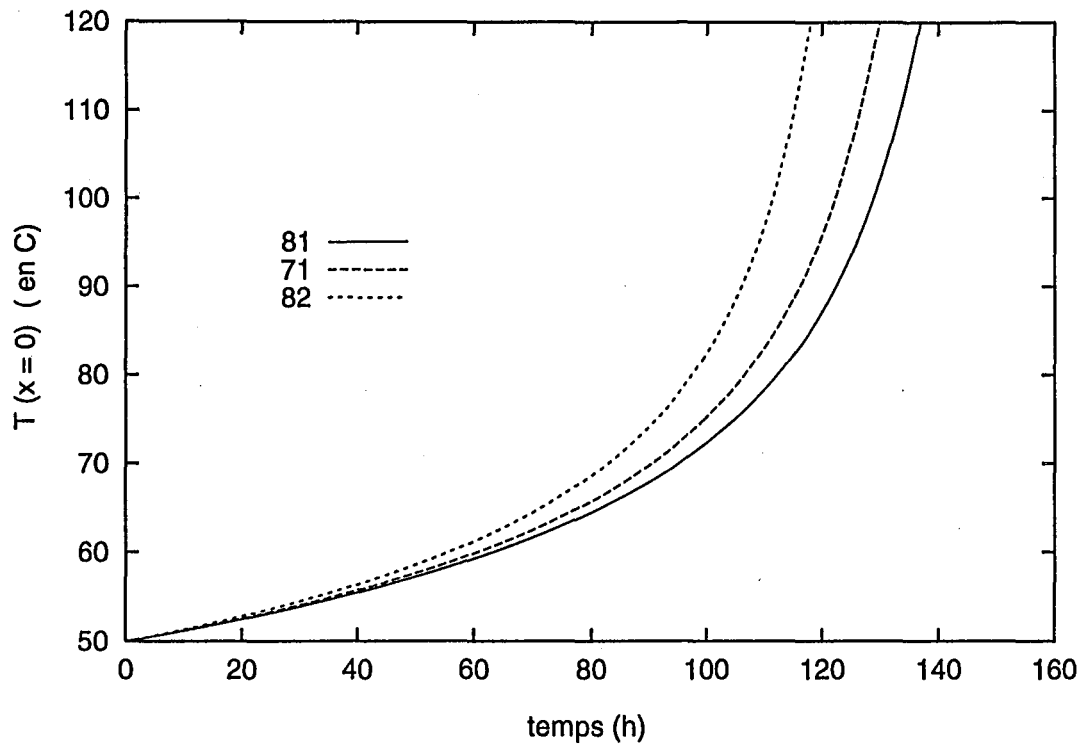


figure V.26 : Influence du tassement sur le profil de température au centre du silo (cinétique (2))
 Simulations N° 71 : $\rho = 555 \text{ kg/m}^3$, N°81 : $\rho = 530 \text{ kg/m}^3$ et N°82 : $\rho = 600 \text{ kg/m}^3$

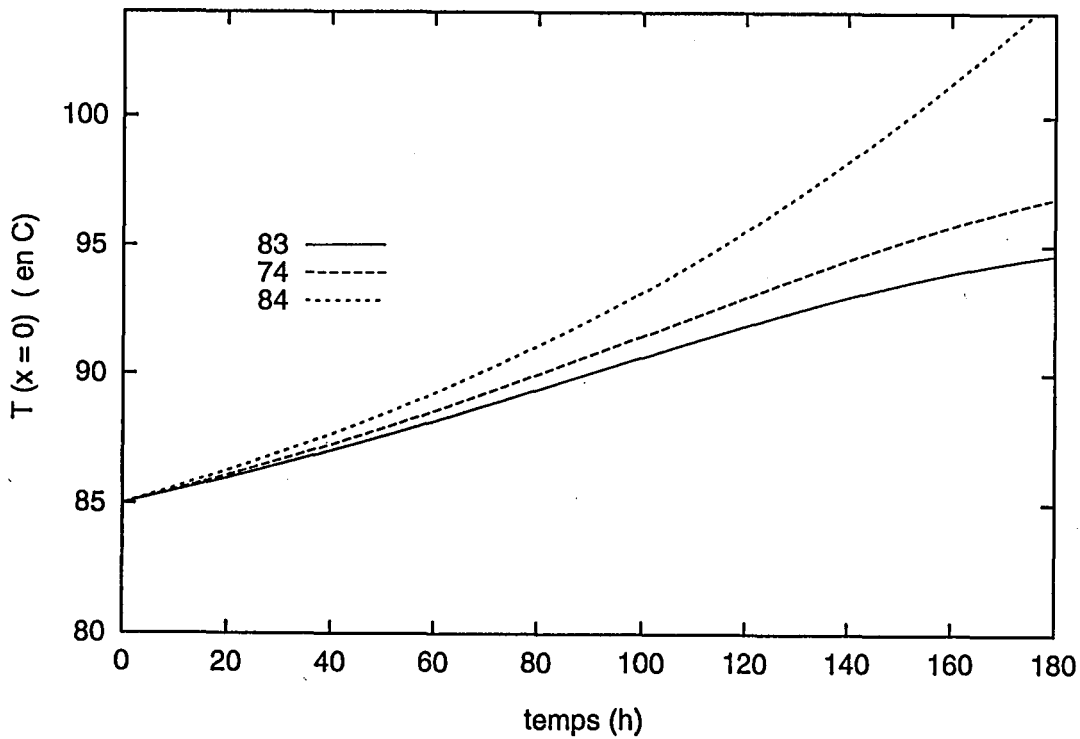


figure V.27 : Influence du tassement sur le profil de température au centre du silo (cinétique (3))
 Simulations N° 74 : $\rho = 555 \text{ kg/m}^3$, N°83 : $\rho = 530 \text{ kg/m}^3$ et N°84 : $\rho = 600 \text{ kg/m}^3$

L'analyse des figures V.26 et V.27 permet de formuler les conclusions suivantes :

Tout d'abord, on observe logiquement que le tassement influe directement sur la concentration en matière active, et donc sur la génération de chaleur, et ce d'autant plus que l'ordre de la réaction est élevé. Notons que pour les simulations N°20 à 25 relatives au TCP, ce phénomène n'était pas observé car la génération de chaleur était délibérément maintenue constante afin d'analyser l'influence de la masse volumique seule sur l'évolution du stockage. Les résultats obtenus ici ne vont donc pas à l'encontre des conclusions formulées au *paragraphe V.4.3.1.4*.

Du point de vue de l'étude de sûreté relative au stockage du Dacamox, l'aspect important est l'influence que peut avoir le tassement sur l'évolution de la température au sein du silo. Dans le cas où la cinétique est d'ordre 2, les profils de température ont des allures semblables pour les trois masses volumiques étudiées, mais la montée en température sera d'autant plus rapide que le produit formulé est tassé. Pour la cinétique d'ordre 3, l'influence du tassement est beaucoup plus marquée, pour les raisons déjà évoquées. Ainsi, le stockage va évoluer vers un régime permanent pour des masses volumiques de 530 et 555 kg/m³, alors que la montée en température va se poursuivre lorsque $\rho = 600 \text{ kg/m}^3$. Si la température initiale du stockage est de 85°C, le tassement est donc décisif sur le comportement thermique du stockage.

Les différentes analyses ayant trait au stockage du Dacamox peuvent donc être résumées ainsi : si le produit présente une cinétique du type (2), l'emballement sera probable, puisque la température initiale du stockage est très proche de la température critique. Par contre, si celle-ci est du type (3), l'emballement est prévu pour une température initiale de stockage supérieure ou égale à 90°C, ce qui suppose une erreur de manipulation dans l'étape précédente (formulation du produit à température trop élevée, ...). Cependant, si l'empilement de Dacamox était bien tassé lors du stockage ($\rho \geq 600 \text{ kg/m}^3$), la montée en température du silo est observée à partir d'une température initiale de stockage plus faible ($T_0 = 85^\circ\text{C}$). Le tassement doit donc être intégré dans les causes possibles du feu de silo. La température ambiante a également fait l'objet d'une étude qui a montré la faible influence de celle-ci. Ce paramètre ne peut donc justifier l'incident qui s'est produit lors du stockage. Notons enfin que cette étude aurait été rendue plus performante si le volume et la forme du silo n'avaient pas dû être approximés (du fait de sa géométrie non symétrique), si nous avions disposé de données d'ATD plus nombreuses et plus précises (l'erreur de lecture directement sur la courbe est importante), et si les paramètres thermophysiques λ , ρ et c_p , avaient été mesurés sur le produit formulé.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'établir quelques conclusions essentielles relatives à la sûreté des stockages. Tout d'abord, la confrontation de simulations et des prévisions déduites de la théorie de Frank-Kamenetskii montre des insuffisances de cette dernière. Dans la majorité des cas, les pronostics seront les mêmes, et la marge de sécurité prévue par F-K sera généralement supérieure. Un article publié par Davis et coll.^[54] rapporte cependant que cette marge de sécurité est souvent trop importante. Ainsi, le critère adimensionnel δ_c défini par la théorie du régime stationnaire est égal à 2 dans le cas limite d'un cylindre infini et d'un nombre de Biot tendant vers l'infini. Dans ces mêmes conditions, mais par une théorie prenant en compte le terme d'accumulation, Davis calcule un nombre critique presque trois fois supérieur. De plus, si l'on reconsidère le cas où la conductivité thermique effective λ du produit est une fonction décroissante de la température T , les prévisions par la méthode de type F-K seront en accord avec celles des simulations, à condition de disposer d'une corrélation de la conductivité thermique avec la température pour le calcul du paramètre adimensionnel δ . Cette conclusion illustre à nouveau l'importance des mesures expérimentales, même si l'étude de sûreté qui s'ensuit est basée sur la résolution analytique de F-K.

Parallèlement, l'étude de l'influence de chacun des paramètres impliqués dans le transfert de chaleur caractérisant le silo a permis de montrer qu'en plus de la température initiale du stockage, de la température ambiante et du rayon du silo qui définissent les conditions de criticité du stockage, tout paramètre peut influencer de manière décisive sur le comportement thermique du silo dès que l'on s'approche de ces conditions de criticité. En ce qui concerne la génération de chaleur, la surestimation de l'énergie d'activation notamment, peut induire des sources d'erreurs importantes sur la prévision de l'évolution du stockage. Là encore, la mesure expérimentale est non seulement inévitable, mais doit également s'accompagner d'une grande précision. Enfin, l'étude d'un cas réel relatif au stockage d'un insecticide de sol a permis de montrer le type d'analyse qu'il faudrait réaliser avant de mettre en oeuvre n'importe quel stockage pour lequel le produit a montré une capacité à s'oxyder ou à se décomposer.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'expérience montre que les études relatives à la sûreté des stockages souffrent souvent du manque de données physiques, thermophysiques et cinétiques. Ces dernières sont d'une importance capitale puisqu'elles vont permettre d'estimer la vitesse de génération du chaleur au sein du silo. Cependant, outre ces paramètres liés à la génération de chaleur, ce travail a permis de montrer que l'ensemble des variables impliquées dans le bilan de chaleur pouvaient avoir un rôle décisif dès lors que l'on s'approche des conditions de criticité.

Nous nous sommes consacrés ici à la détermination de l'un de ces paramètres : la conductivité thermique. Nous avons restreint cette détermination aux matériaux sous forme granulaire ou pulvérulente au sein desquels le transfert par conduction fait intervenir, outre les conductivités thermiques intrinsèques de chacune des phases en présence (solide et gazeuse) et leurs proportions respectives, l'ensemble des paramètres dits secondaires, qui sont souvent difficilement accessibles de façon directe. La mesure expérimentale reste de ce fait le moyen de détermination le plus fiable.

Une méthode du fil chaud en régime transitoire "améliorée" a été utilisée à cet effet. Elle a permis d'obtenir des valeurs précises et reproductibles de cette grandeur thermophysique lorsque certaines précautions sont prises. La première est inhérente au modèle utilisé pour l'exploitation des acquisitions expérimentales. Ainsi, l'utilisation systématique d'une identification "classique" par le modèle dit "idéal" peut générer des résultats incohérents si l'intervalle de temps sur lequel cette identification est réalisée est mal choisi. La simulation de l'expérience par un modèle plus complet, dit modèle réel, a permis, dans un premier temps, de quantifier l'influence de la conductivité thermique et de la résistance de contact entre le fil et les grains sur le profil de température du fil. Dans un second temps, ces simulations nous ont permis de définir l'intervalle d'exploitation ajusté à notre système expérimental.

De plus, et il s'agit là de la seconde précaution, l'augmentation de la puissance dégagée par le fil chaud au cours d'une expérience du fait des variations de la résistance électrique du fil d'une

part, et de la dérive de l'intensité d'autre part, doit impérativement être prise en compte lors de cette identification, même si cette augmentation est au plus de l'ordre de 5%.

L'application de cette méthode de mesure et l'utilisation d'un protocole d'exploitation des acquisitions expérimentales ajusté au système a permis d'obtenir des corrélations de la conductivité thermique effective de quatre produits en fonction de la température. Parallèlement, l'ensemble des produits ont fait l'objet de mesures de diffusivités thermiques par la méthode de l'éclair. La comparaison de ces deux méthodes a montré une bonne adéquation des mesures (mis à part pour le dioxyde de titane). Celles-ci restent tout de même complémentaires puisque, comme l'ont montré Zhang et Degiovanni, la détermination simultanée des deux variables thermophysiques par la méthode du fil chaud impose d'identifier quatre paramètres qui ne sont pas tous indépendants vis-à-vis de la température. Cette complémentarité est en fait le résultat de géométries différentes, qui dictent les grandeurs directement accessibles à la mesure.

En outre, la confrontation de nos mesures expérimentales réalisées sur les billes de verre avec des modèles théoriques de calcul de la conductivité thermique effective a permis de mettre en avant trois d'entre eux : le modèle de Zehner et Bauer, celui de Masamune et Smith, et celui de Russel, bien que ce dernier concerne des particules cubiques régulièrement espacées dans l'espace et sans contacts entre elles.

Comme cela a déjà été précisé, ces mesures expérimentales peuvent être d'une grande utilité pour les études attenantes à la sûreté des stockages de matériaux en grains. Ce sujet a fait l'objet de la dernière partie de ce rapport. Tout d'abord, la réalisation d'un programme de résolution numérique des bilans thermique et massique appliqués à un stockage a permis de passer en revue l'ensemble des paramètres concernés par ces bilans. Cette analyse qualitative a été réalisée à partir des simulations de différents scénarii utilisant des données issues de la littérature. Ces dernières mettent en évidence les différences quant à l'importance relative de chacun de ces paramètres, différences qui s'atténuent à mesure que l'on s'approche des conditions critiques. Parallèlement, la confrontation de ces simulations avec une étude de type Frank-Kamenetskii montre que globalement, cette dernière reste tout à fait utilisable, à condition de comparer non seulement le paramètre adimensionnel δ défini par cet auteur à sa valeur critique, mais d'effectuer cette comparaison également pour la température

adimensionnelle initiale du stockage définie au *Chapitre V*. Les prédictions qui s'ensuivent définissent généralement une marge de sécurité supérieure à celle déduite des simulations. Cependant, dans le cas du peroxyde étudié ici pour lequel la conductivité thermique effective λ est une fonction décroissante de la température, cette méthode a montré des insuffisances, lorsque la valeur de λ utilisée pour le calcul du paramètre de Frank-Kamenetskii est approximative. L'utilisation de cette méthode pour la réalisation d'une étude préventive impose donc de posséder des valeurs expérimentales précises, notamment de la conductivité thermique pour laquelle l'évolution en fonction de la température doit être impérativement connue.

Enfin, l'ensemble de ces études a été appliqué à un cas réel : lors de la formulation de produits agrochimiques consistant à déposer une matière active sur un support minéral inerte, le produit formulé est encore chaud lorsqu'il est stocké dans un silo de réception avant son conditionnement. Parmi les exemples connus, le stockage d'un insecticide de sol a donné lieu à un auto-échauffement qui a conduit à un feu de silo. Disposant de mesures issues d'une Analyse thermique différentielle réalisée sur un échantillon de ce produit formulé, nous avons pu estimer l'exothermie de la décomposition qui le caractérise. En outre, des mesures de conductivité thermique effective ont été effectuées sur le support inerte. A l'aide de ces données, des simulations d'un stockage de cet insecticide ont été réalisées afin d'analyser les causes de cet incendie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **MISSENARD, A.**, "Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges.", ed. Eyrolles (1965)
- [2] **PANDE R.N., SAXENA N.S., CHAUDHARY D.R.**, "Measurement of effective thermal conductivity of building - construction materials at different interstitial air pressures." *Ind. J. of Technology*, 22, 66-69 (1984)
- [3] **TSOTSAS, E. et MARTIN, H.**, "Thermal conductivity of packed beds : A Review", *Chem. Ing. Process.*, 22, 19-37 (1987)
- [4] **WECHSLER A.E., GLASER P.E., FOUNTAIN A.J.**, "Thermal properties of granulated materials." *Progress in astronautics and aeronautics*, 28, 215-241 (1972)
- [5] **NUNES DOS SANTOS, W., TAYLOR, R.**, "Effect of porosity on the thermal conductivity of alumina." *High temperatures - High pressures*, 25, 89-98 (1993)
- [6] **NASR, K., VISKANTA, R., RAMADHYANI, S.**, "An experimental evaluation of the effective thermal conductivities of packed beds at high temperatures." *Journal of heat transfer*, 116, 829-837 (1994)
- [7] **SCHOTTE W.**, "Thermal conductivity of packed beds.", *A.I.Ch.E Journal*, 6 (1) 63-67 (1960)
- [8] **RUSSELL H.W.**, "Principles of heat flow in porous insulation." *J. Am. Ceram. Soc.(USA)*, 18 1-5 (1935)
- [9] **SCARLETT, B.**, "The thermal conductivity of powders." *Particle workshop at Loughborough University of technology* (1972)
- [10] **HLADIK J.**, "Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux." (Masson, 1990)
- [11] **HASHIN Z., SHTRIKMAN S.**, "A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials." *Journal of Applied Physics*, 33 (10) 3125-3131 (1962)
- [12] **MAXWELL, J. C.**, "A Treatise on Electricity and Magnetism." (Clarendon Press, 1881)
- [13] **AZIZI S.**, "Conductivité thermique des matériaux poreux humides : Mesure par méthode Flash et interprétation." Thèse INPL (1988)
- [14] **MASAMUNE, S., SMITH, J. M.**, "Thermal conductivity of beds of spherical particles." *Industrial and Engineering chemistry*, 2 (2) 136-142 (1963)

- [15] **BAUER, R., SCHLÜNDER, E. U.**, "Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow." *International Chemical Engineering*, 1978, 18(2) 189-204
- [16] **PANDEY, R. N., SAXENA N. S. et CHAUDARY, D. R.**, "Effect of interstitial gas-pressure and particle size on the effective thermal conductivity of two phase (gas-solid) system." *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 21 529-533 (1983)
- [17] **HEALY, J. J., de GROOT, J. J., KESTIN, J.** "The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity." *Physica* 82C, 392-408 (1976)
- [18] **BRUJIN P.J., VAN HANEGHEM I.A., SCHENK J.**, "An improved nonsteady-state probe method for measurements in granular materials. Part II : Experimental results." *High Temp. - High. Pressures*, 15 367-374 (1983)
- [19] **SULEÏMAN, B. M., KARAWACKI, E., GUSTAFSSON, S. E.**, "The transient plane-source technique : experimental capability and data handling." *High Temp. - High. Pressures*, 25 205-212 (1993)
- [20] **SAXENA N.S., PRADHAN P.R., BALA K., SAKSENA M.P.**, "Interstitial pressure dependence of the effective thermal conductivity and diffusivity of powders." *High Temp. - High. Pressures*, 23 421-429 (1991)
- [21] **CARSLAW H.S., JAEGER J.C.**, "Conduction of heat in solids." (Clarendon Press, 1959)
- [22] **MORROW G.D.**, "Improved hot-wire thermal conductivity technique." *Ceram. Bull.*, 58 (7) 687-690 (1979)
- [23] **NAGASAKA Y., NAGASHIMA A.**, "Simoultaneous measurement of the thermal conductivity and the thermal diffusivity of liquids by the transient hot-wire method." *Rev. Sci. Instrum.*, 52 (2) 229-232 (1981)
- [24] **WEST E.A., FOUNTAIN J.A.**, "Thermal diffusivity measurements of particulates using the differentiated line source." *Rev. Sci. Instrum.*, 46(5) 543-546 (1975)
- [25] **SANDBERG O., ANDERSSON P., BÄCKSTRÖM G.**, "Heat capacity and thermal conductivity from pulsed wire probe measurements under pressure." *J. Phys.*, 1977, E10 474-477
- [26] **HAUPIN, W. E.**, "Hot wire method for rapid determination of thermal conductivity." *Am. Ceram. Soc. Bull.* 39 (3) 139-141 (1960)
- [27] **MITTENBÜHLER A.**, "Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Steinen, Körnungen und Pulvern." *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 41 15-20 (1964)

- [28] CABANNES F., "Mesure des conductivités thermiques de céramiques et de réfractaires par la méthode du fil chaud." *High Temp. - High. Pressures*, 1991, **23** 589-596
- [29] JOHN, W., HENSEL, W., "Messung der Wärmeleitfähigkeit abgelagerter Stäube mit einem Heizdraht-Meßgerät" *Staub-Reinhaltung der Luft*, **49** 333-335 (1989)
- [30] PARKER, W. J., JENKINS, R. J., "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity." *J. Appl. Phys.*, **32** (9) (1961)
- [31] DEGIOVANNI, A., "Diffusivité et méthode Flash." *Rev. Gen. Therm. Fr.*, **185** 420-442 (1977)
- [32] GERY M., YEZOU R., HINZELIN P., "Mesure simultanée de la diffusivité thermique apparente et de la conductivité de milieux granulaires par la méthode de l'éclair." *C. R. Acad. Sc. Paris*, t.274 série B 870-873 (1972)
- [33] REJAB A.B., BRITTON B., STEPHENS R., "Thermal diffusivity of powders and porous media." *High Temp. - High. Pressures*, **17** 695-698 (1985)
- [34] WATSON, G. N. "Theory of the Bessel functions." 2ème édition, (University Press, 1966)
- [35] ZHANG, X., DEGIOVANNI, A., MAILLET, D., "Hot-wire measurement of thermal conductivity of solids : a new approach." *High Temp. - High. Pressures*, **25** 577-584 (1993)
- [36] ZHANG, X., "Métrologie thermique par méthode quasi-stationnaire: Modélisation, identification et application à la caractérisation de solides." *Thèse de Doctorat INPL*, Nancy, France (1993)
- [37] TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, "Conducteurs métalliques." Vol. D2 p.D292-1 à D292-5
- [38] HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 66th edition (CRC Press 1985-86)
- [39] AZIZI, S., BATSALE, J. C., MOYNE, C., DEGIOVANNI, A., "Mesure de la conductivité thermique de milieux poreux non saturés : analyse théorique et expériences." *High Temp. - High. Pressures*, **21** 383-389 (1989)
- [40] Van HANEGHEM, I. A., SCHENK, J., BOSHOVEN, H. P. A., "An improved nonsteady-state probe method for measurements in granular materials. Part II: Experimental results." *High Temp. - High. Pressures*, **15** 367-374 (1983)
- [41] BOWES, P. C. "Self-Heating : Evaluating and controlling the hazards." ed. Elsevier, Amsterdam, (1984)

- [42] **GREWER, T.** "Thermal hazards of chemical reactions." *Industrial Safety series*, vol.4, ed. Elsevier (1994)
- [43] **INCROPERA, F. P., De WITT, D. P.,** "Fundamentals of heat and mass transfer. " ed. Wiley (third edition, 1990)
- [44] **WHITE, F. M.** "Heat transfer. ", ed. Addison Wesley (1984)
- [45] **GRAY, P. and LEE, P. R.,** "Thermal explosion theory." *Oxidation and Combustion Reviews*, ed. C. F. H. Tipper (1967)
- [46] **GREWER, Th.,** "Direct assesment and scaling of runaway reactions and decomposition behaviour using oven and Dewar tests. ", *I. Chem. E. Symposium series 68* pages 2/E:1 à E:17 (1981)
- [47] **MARTIN H., RUPPERT, K. A.,** "Critical storage volume of self-reacting products." *J. Loss. Process Ind.*, 6 (N°5) 303-306 (1993)
- [48] **CHEN, X. D. and WAKE, G. C.,** "Thermal ignition kinetics of a moist combustible porous solid in either dry or humid environment obtained using Frank-Kamenetskii theory. " *Trans IChemE*, Vol 72, PartB, 135-141 (1994)
- [49] **HENSEL, W., KRAUSE, U., JOHN, W., MACHNOW, K.,** "Critical parameters for the ignition of dust layers at constant heat flux boundary conditions." *Process Safety Progress*, 13 (4) 210-213 (1994)
- [50] **GEAR, C. W. and PETZOLD, L. R.,** "ODE methods for the solution of differential/algebraic systems." *SIAM J. Numer. Anal.*, 21 716-728 (1984)
- [51] **LIANG, H., TANAKA, T.,** "Simulation of spontaneous heating for the evaluation of the ignition temperature." *International chemical engineering*, 28 (4) 652-660 (1988)
- [52] **OGAWA, T., ITAGAKI, H., NABESHIMA, J.,** "Prediction of spontaneous ignition behavior of powdery organic peroxide : effect of temperature dependence of thermal conductivity " *J. Haz. mat.*, 23 73-87 (1990)
- [53] **GUSTIN, J.L, ROCHINA, V.,** "Sécurité des procédés - La prévention des emballéments de réactions." *Extrait du cahier de Sécurité UIC N°12* Chap V 64-70 (1992)
- [54] **DAVIS, E. J., HAMPSON, B. H., YATES, B.** "Analysis of the development of runaway reactions in powders." *I. Chem. E. Symposium series*, 68 pages 1/D:1 à D:19 (1981)
- [55] **KOSSOY, A. A., BENIN, A. I., SMYKALOV, P. Yu. and KASAKOV, A. N.,** "A computerized system for research into the thermal safety of chemical processes. " *Thermochimica Acta*, 203 77-92 (1992)

Références bibliographiques

- [56] **BOWKER, A. H., LIEBERMANN, G. J.**, "Méthodes statistiques pour l'ingénieur. "ed. Dunod , Paris (1965)
- [57] **BOWES, P. C.** "A general approach to the prediction and control of potential runaway reaction. " *I. Chem. Symposium series*, 68 pages 1/A :1 à A :35 (1981)

ANNEXES RELATIVES AU CHAPITRE III

- Annexe III.1 Définition des fonctions utilisées dans le texte
- Annexe III.2 Approximation de la fonction exponentielle-intégrale
- Annexe III.3 Expressions des impédances thermiques aux temps longs
- Annexe III.4 Définition de la résistance thermique d'un élément chauffant central à symétrie cylindrique et caractérisé par sa température moyenne, en régime permanent
- Annexe III.5 Retour numérique de Laplace utilisant l'algorithme de Gavert-Stehfest
- Annexe III.6 Calcul de l'expression relative au modèle idéal à partir du modèle réel

Annexe III.1

Définition des fonctions utilisées dans le texte

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1} \cdot e^{-t} \cdot dt \quad \text{pour } n > 0$$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad \text{si } n \text{ est entier}$$

$$\hat{\Phi}(p) = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{p} \quad \text{et } \hat{\Phi}(0) = 0$$

Fonctions de Bessel :

si $k = 0, 1, 2, \dots, n$

$$I_k(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{k+2m}}{m! \Gamma(m+k+1)}$$

$$J_k(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \cdot (x/2)^{k+2m}}{m! \Gamma(m+k+1)}$$

$$K_0(x) = -\{\ln(x/2) + \gamma\} \cdot I_0(x) + \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^2 \cdot 4^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\right) + \frac{x^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right) + \dots$$

pour $k > 0$:

$$K_k(x) = (-1)^{k+1} \cdot \{\ln(x/2) + \gamma\} \cdot I_k(x) + \frac{1}{2} \cdot \sum_{m=0}^{k-1} (-1)^m \cdot (k-m-1)! \cdot (x/2)^{2m-k}$$

$$+ \frac{(-1)^k}{2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{k+2m}}{m! (k+m)!} \cdot \{\hat{\Phi}(m) + \hat{\Phi}(m+k)\}$$

$$Y_0(x) = \frac{2}{\pi} \cdot \{\ln(x/2) + \gamma\} \cdot J_0(x) + \frac{2}{\pi} \cdot \left\{ \frac{x^2}{2^2} - \frac{x^4}{2^2 \cdot 4^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\right) + \frac{x^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right) - \dots \right\}$$

pour $k > 0$:

$$Y_k(x) = \frac{2}{\pi} \cdot \{\ln(x/2) + \gamma\} \cdot J_k(x) - \frac{1}{\pi} \cdot \sum_{m=0}^{k-1} \frac{(k-m-1)!}{m!} \cdot (x/2)^{2m-k}$$

$$- \frac{1}{\pi} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \cdot \{\hat{\Phi}(m) + \hat{\Phi}(m+k)\} \cdot \frac{(x/2)^{2m+k}}{m! (m+k)!}$$

Annexe III.2

Approximation de la fonction exponentielle-intégrale

La fonction exponentielle intégrale : $E(\xi) = \int_{\xi}^{+\infty} \frac{e^{-u}}{u} du$ admet le développement en séries entières suivant :

$$E(\xi) = -\gamma - \ln \xi + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1} \xi^k}{k(k!)} = -\gamma - \ln \xi + \xi + o(\xi^2)$$

Pour un nombre de Fourier $Fo = \frac{at}{r^2}$ assez grand, $\xi = \frac{r^2}{4at} \rightarrow 0$ et l'approximation suivante peut être faite : $E(\xi) = -\gamma - \ln \xi$

Calculs de vérification :

sur le fil, $r = 5 \cdot 10^{-5}$ m :

Fo	ξ	$-\gamma - \ln \xi$	$\frac{(-\gamma - \ln \xi)}{\xi}$
10	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,112	$1,2 \cdot 10^2$
10^2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	5,414	$2,2 \cdot 10^3$
10^3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	7,717	$3,1 \cdot 10^4$
10^4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	10,0	$4,0 \cdot 10^5$

Annexe III.3

Expressions des impédances thermiques aux temps longs

Montrons qu'aux temps longs pour lesquels α_1 et $\alpha_2 \rightarrow 0$, la somme des impédances $Z_1 + Z_2$ se réduit à la résistance thermique pure du milieu poreux :

Ces deux impédances sont définies par les expressions suivantes :

$$Z_1 = (M_{1,1}^{mp} - 1) / M_{2,1}^{mp} = \frac{\alpha_2 \cdot [I_0(\alpha_1)K_1(\alpha_2) + I_1(\alpha_2)K_0(\alpha_1)]}{2\pi\lambda\ell\alpha_1\alpha_2 [I_1(\alpha_2)K_1(\alpha_1) - I_1(\alpha_1)K_1(\alpha_2)]}$$

$$Z_2 = (M_{2,2}^{mp} - 1) / M_{2,1}^{mp} = \frac{\alpha_1 \cdot [I_0(\alpha_2)K_1(\alpha_1) + I_1(\alpha_1)K_0(\alpha_2)]}{2\pi\lambda\ell\alpha_1\alpha_2 [I_1(\alpha_2)K_1(\alpha_1) - I_1(\alpha_1)K_1(\alpha_2)]}$$

où $\alpha_1 = \sqrt{p/a} \cdot r_0$ et $\alpha_2 = \sqrt{p/a} \cdot r_1$

En utilisant les développements limités au voisinage de 0 des fonctions de Bessel, soit :

$$I_0(x) \approx 1$$

$$I_1(x) \approx x/2$$

$$K_0(x) \approx (-\ln(x/2) - \gamma)$$

$$K_1(x) \approx 1/x + (\ln(x/2) + \gamma) \cdot x/2$$

les expressions aux temps longs des impédances sont les suivantes :

$$Z_1 = \frac{r_1^2 \cdot [\ln(r_1) - \ln(r_0)]}{2\pi\lambda\ell \cdot (r_1^2 - r_0^2)} \quad \text{et} \quad Z_2 = \frac{r_0^2 \cdot [\ln(r_0) - \ln(r_1)]}{2\pi\lambda\ell \cdot (r_1^2 - r_0^2)}$$

La somme $Z_1 + Z_2 = \frac{\ln(r_1 / r_0)}{2\pi\lambda\ell}$ représente bien la résistance thermique en régime permanent de

la couche cylindrique délimitée par les rayons r_0 et r_1 . (cf §.III. 2211)

De même, l'expression aux temps longs de l'impédance Z_3 peut être retrouvée comme suit :

$$Z_3 = 1 / M_{2,1}^{\text{mp}} = \frac{1}{2\pi\lambda\ell\alpha_1\alpha_2 [I_1(\alpha_2)K_1(\alpha_1) - I_1(\alpha_1)K_1(\alpha_2)]}$$

soit, quand α_1 et $\alpha_2 \rightarrow 0$,

$$Z_3 = \frac{1}{2\pi\lambda\ell \cdot (p/a) \cdot [r_1^2/2 - r_0^2/2]} = \frac{1}{\rho c_p \pi \ell \cdot [r_1^2 - r_0^2] \cdot p} = \frac{1}{\rho c_p V \cdot p}$$

Aux temps longs, Z_3 représente donc bien la capacité thermique de la couche poreuse de volume V .

De la même façon, l'impédance Z_2^f caractérisant le fil se réduit à une pure résistance thermique aux temps longs :

$$Z_2^f = (M_{2,2}^f - 1) / M_{2,1}^f = \frac{(\alpha_0 / 2) \cdot I_0(\alpha_0) / I_1(\alpha_0) - 1}{(\rho c_p V)_{\text{fil}} \cdot p}$$

Aux temps longs, $\alpha_0 \rightarrow 0$, et l'expression ci-dessus se réduit à :

$$Z_2^f = \frac{1}{8\pi\lambda_{\text{fil}} \cdot \ell}$$

L'Annexe III.4 démontre que cette expression est celle de la résistance thermique d'un élément chauffant central cylindrique défini par sa température moyenne.

Annexe III.4

Définition de la résistance thermique d'un élément chauffant central à symétrie cylindrique et caractérisé par sa température moyenne, en régime permanent

Si l'on considère un élément chauffant central à symétrie cylindrique de rayon r_0 , et présentant une source interne caractérisée par une puissance volumique uniforme q_v . En régime permanent, le bilan thermique sur une tranche cylindrique délimitée par les rayons r et $r+dr$ s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q_v}{\lambda} = 0$$

avec :

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = 0$$

La solution de ce système est donnée par :

$$T(r) = T(r_0) + \frac{q_v}{4\lambda} \cdot (r_0^2 - r^2)$$

ce qui permet de calculer la température moyenne de l'élément chauffant comme suit :

$$T_m = \frac{1}{\pi r_0^2} \cdot \int_0^{r_0} 2\pi r \cdot T(r) \cdot dr = T(r_0) + \frac{q_v r_0^2}{8\lambda}$$

Le flux de chaleur Φ traversant la surface en $r = r_0$ par unité de longueur vaut alors :

$$\Phi = 2\pi r_0 \ell \cdot \left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \pi \cdot r_0^2 \cdot \ell \cdot q_v$$

A partir des expressions du flux et de la température, la résistance thermique de l'élément chauffant est déduite aisément :

$$\tilde{R}_{fil} = \frac{T_m - T(r_0)}{\Phi} = \frac{1}{8\pi\lambda\ell} \quad \text{unités : } 1/(w.K^{-1})$$

Annexe III.5

Retour numérique de Laplace utilisant l'algorithme de Gavert-Stehfest

Soit une fonction $f(t)$ pour laquelle l'expression analytique de la transformée de Laplace $F(p)$ est connue. Cet algorithme permet de calculer la valeur numérique au temps t de $f(t)$ en utilisant la relation suivante :

$$f(t) = \frac{\ln(2)}{t} \cdot \sum_{i=1}^{10} V_i \cdot F\left[\frac{i \cdot \ln(2)}{t}\right]$$

où les coefficients V_i prennent les valeurs suivantes :

$$V_1 = 1/12$$

$$V_2 = -385/12$$

$$V_3 = 1279$$

$$V_4 = -46871/3$$

$$V_5 = 505465/6$$

$$V_6 = -473915/2$$

$$V_7 = 1127735/3$$

$$V_8 = -1020215/3$$

$$V_9 = 328125/2$$

$$V_{10} = -65625/2$$

D'après Zhang^[36], cette méthode d'inversion a été testée sur des cas particuliers de thermique. Dans tous les cas, l'écart relatif maximum avec la solution initiale est resté inférieur à 10^{-5} .

Annexe III.6

Calcul de l'expression relative au modèle idéal à partir du modèle réel

Détail des calculs pour retrouver l'équation (III.10) définissant le modèle idéal, à partir de l'équation (III.22) :

$$\theta(p) = \Phi(p) \cdot \frac{1}{2\pi\lambda\ell} \cdot \frac{K_0(\alpha_1)}{\alpha_1 \cdot K_1(\alpha_1)} \quad (\text{III.22})$$

où $\alpha_1 = \sqrt{\frac{p}{a}} \cdot r_0$

En utilisant les développements en séries entières au voisinage de 0 :

$$K_0(x) \underset{x \rightarrow 0}{\approx} -\ln\left(\frac{x}{2}\right) - \gamma \quad \text{et} \quad K_1(x) \underset{x \rightarrow 0}{\approx} \frac{1}{x}$$

l'équation (III.22) se simplifie comme suit :

$$\theta(p) \underset{x \rightarrow 0}{\approx} \Phi(p) \cdot \frac{1}{2\pi\lambda\ell} \cdot [-\ln(\alpha_1 / 2) - \gamma]$$

soit,

$$\theta(p) = \frac{-\Phi(p)}{2\pi\lambda\ell} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \ln(p) + \gamma - \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{4a}{r_0^2}\right) \right] = \frac{q}{4\pi\lambda\ell} \cdot \left[\frac{-\ln(p) - \gamma}{p} + \frac{1}{p} \cdot \ln\left(\frac{4a}{r_0^2}\right) - \frac{\gamma}{p} \right]$$

Sachant que : $\mathcal{L}(\ln t) = -\frac{(\gamma + \ln p)}{p}$

$$\gamma = \ln(c)$$

le retour de Laplace de l'équation précédente permet bien de retrouver l'équation (III.10) :

$$T' = \frac{q}{4\pi\lambda\ell} \cdot \left[\ln(t) + \ln\left(\frac{4a}{r_0^2 \cdot c}\right) \right] \quad (\text{III.10})$$

ANNEXES RELATIVES AU CHAPITRE IV

- Annexe IV.1 Gradient de température généré dans la cellule pour un courant de mesure d'environ 1mA
- Annexe IV.2 Tableau récapitulatif des données relatives aux produits utilisés pour les expériences
- Annexe IV.3 Distribution de tailles de particules pour les billes de verre et le Dioxyde de Titane
- Annexe IV.4 Thermogramme expérimental d'une mesure réalisée sur de l'Attapulgite par la méthode Flash
- Annexe IV.5 Corrélations expérimentales des capacités thermiques massiques mesurées par calorimétrie différentielle
- Annexe IV.6 Mesures expérimentales de conductivité thermique effective
- Annexe IV.7 Estimation des résistances de contact dans le cas où une mince couche d'air entoure le fil
- Annexe IV.8 Estimation des résistances de contact à partir des mesures expérimentales
- Annexe IV.9 Valeurs de $t_{\alpha,v}$ à v degrés de liberté, ayant la probabilité α d'être dépassée : $\text{Prob}(t > t_{\alpha,v}) = \alpha$
- Annexe IV.10 Schéma du circuit imprimé réalisant l'acquisition sur le montage expérimental

Annexe IV.1

Gradient de température généré dans la cellule pour un courant de 1 mA environ

Lors de la mise en équilibre thermique, la puissance de chauffage émise par le fil traversé par un courant de 1 mA a été considérée comme négligeable, afin de considérer que le fil était à la même température que celle indiquée par le thermocouple plongé dans la poudre. Dans le but de vérifier cette hypothèse, le calcul du gradient de température entre les rayons r_0 du fil et r_1 de la paroi de la cellule en régime permanent a été effectué. Au *Chapitre II*, le bilan thermique appliqué au fil chaud en régime permanent, donnait la relation suivante pour la température au rayon r :

$$T(r) = \frac{q_L}{2\pi\lambda} \ln\left(\frac{r_1}{r}\right) + T_1$$

Nous avons alors calculé la différence $T(r_0) - T(r_1)$. Pour cela, les valeurs numériques utilisées correspondent aux conditions les plus défavorables, à savoir pour la plus faible valeur de λ sur l'ensemble des produits utilisés, et une valeur maximum de la résistance du fil.

pour $\lambda = 0,07 \text{ W/m.K}$

$$R \approx 3 \Omega$$

$$i = 1 \text{ mA}$$

$$r_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$r_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$\ell = 0,2 \text{ m}$$

$$q_L = \frac{R \cdot i^2}{\ell} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ W/m}$$

$$T(r_0) - T(r_1) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}$$

Vu les conditions expérimentales utilisées et le résultat ci-dessus, il n'est donc pas aberrant de considérer que le fil est à la même température que la poudre, lorsque le régime permanent est établi, et ce, même si la résistance de contact entre le fil et les grains n'a pas été prise en compte dans ce calcul.

Annexe IV.2

Tableau récapitulatif des données disponibles sur l'ensemble des produits

Produit	Granulométrie	ρ (kg/m ³)	Conductivité thermique (méthode du fil chaud) λ (W/m.K)	Diffusivité thermique mesurée par méthode Flash a (m ² /s)	Capacité calorifique massique (calorimétrie différentielle) C_p (J/K.g)
Billes de verre	70 - 110 μm	<u>non tassées</u> : ~ 1410	<u>billes non tassées</u> $\lambda = 0,00040 \cdot T + 0,14$ <u>billes tassées</u> $\lambda = 0,00046 \cdot T + 0,16$	mesures à ~ 20°C <u>poudre + alu + peinture noire</u> $1,39 \cdot 10^{-7}$	$C_p = 2,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,045$
Sépiolite	<u>69,2 %</u> 350-590 μ <u>25,8 %</u> 250-350 μ	<u>Données</u> <u>non tassée</u> : $\rho = 530/555$ <u>tassée</u> : $\rho = 555/600$ <u>Mesures</u> : <u>non tassée</u> : ~ 620	<u>non tassé</u> : $\lambda = 0,00047 \cdot T + 0,11$ <u>tassé</u> : $\lambda = 0,00045 \cdot T + 0,12$	mesures à ~ 20°C <u>poudre seule</u> $a = 1,81 \cdot 10^{-7}$ <u>poudre + peinture noire</u> $a = 1,62 \cdot 10^{-7}$ <u>poudre + alu + peinture noire</u> $a = 1,61 \cdot 10^{-7}$	$C_p = 2,92 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,233$

Annexe IV.2 (suite)

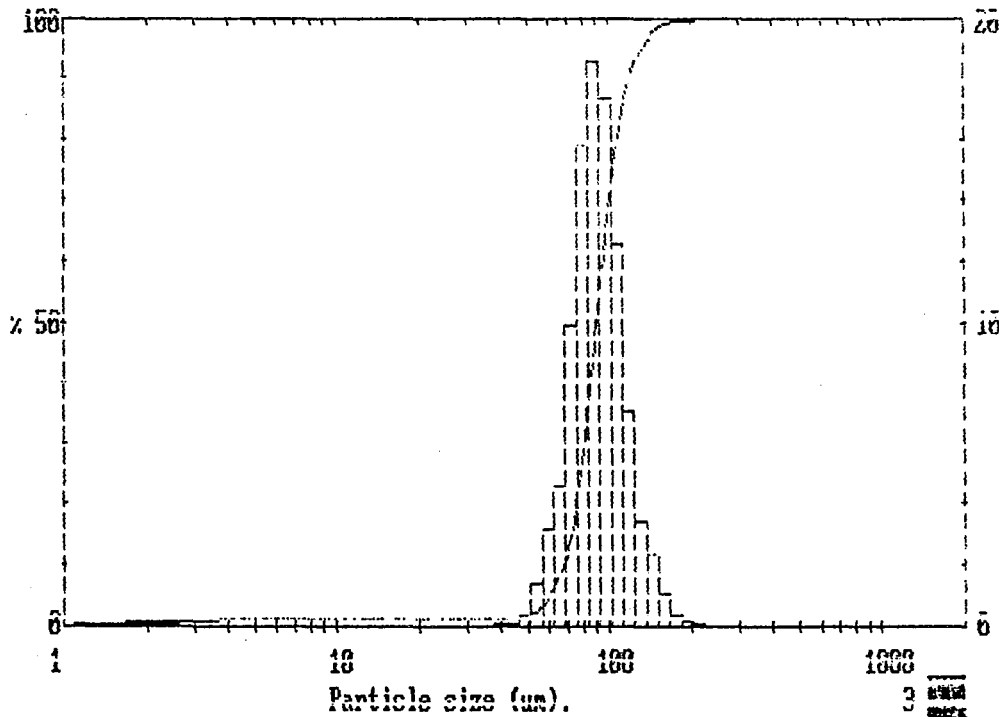
Produit	Granulométrie	ρ (kg/m ³)	Conductivité thermique (méthode du fil chaud) λ (W/m.K)	Diffusivité thermique mesurée par méthode Flash a (m ² /s)	Capacité calorifique massique (calorimétrie différentielle) C_p (J/K.g)
Dioxyde de Titane TiO ₂	<i>cf distribution de tailles de particules</i>	<u>non tassé :</u> ~ 770	<u>non tassé:</u> $\lambda = 0,00014 \cdot T + 0,063$ <u>tassé :</u> $\lambda = 0,00016 \cdot T + 0,066$	mesures à ~ 20°C <u>poudre seule</u> $a = 1,76 \cdot 10^{-7}$ $a = 1,63 \cdot 10^{-7}$ <u>poudre + alu +peinture noire</u> $a = 1,63 \cdot 10^{-7}$	$C_p = 3,25 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,129$
Attapulgite		<u>non tassé :</u> ~ 740	<u>non tassé :</u> $\lambda = 0,00034 \cdot T + 0,11$ <u>tassé :</u> $\lambda = 0,00032 \cdot T + 0,13$	mesure à ~ 20°C <u>poudre + alu +peinture noire</u> $1,56 \cdot 10^{-7}$	$C_p = 2,01 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,384$

Annexe IV.3

Distribution de tailles de particules pour les billes de verre et le Dioxyde de Titane

3911 std 1010220

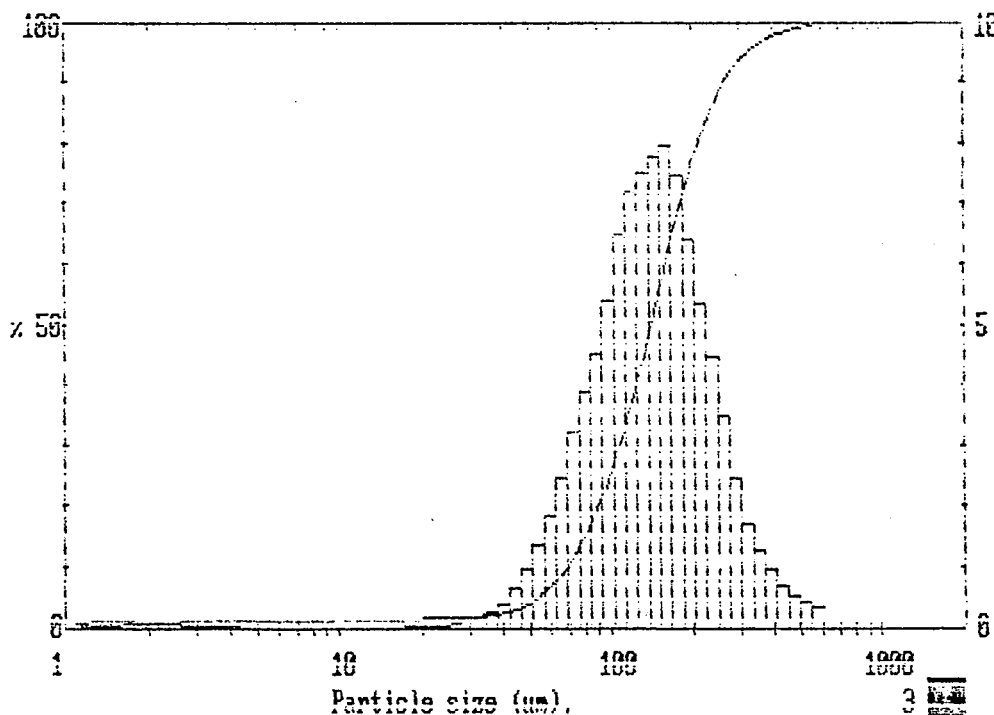
High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Scan	
600	100	203	99.9	68.5	11.0	23.1	1.2	7.82	1.2	2.64	1.0	D[4,3]	
594	100	184	99.7	62.1	6.4	21.0	1.2	7.08	1.2	2.39	0.9	91.53µm	
495	100	166	99.4	56.2	3.2	19.0	1.2	6.42	1.2	2.17	0.9		
446	100	151	98.3	50.9	1.8	17.2	1.2	5.82	1.2	1.97	0.8	D[3,2]	
404	100	137	95.9	46.2	1.4	15.6	1.2	5.27	1.2	1.78	0.7	49.81µm	
366	100	124	92.4	41.8	1.3	14.1	1.2	4.77	1.2	1.61	0.6		
332	100	112	85.4	37.9	1.2	12.8	1.2	4.33	1.1	1.46	0.5	D[V,0.9]	
301	100	102	72.7	34.3	1.2	11.6	1.2	3.92	1.1	1.32	0.4	118.53µm	
273	100	92.1	55.4	31.1	1.2	10.5	1.2	3.55	1.1	1.20	0.3		
247	100	83.4	36.8	28.2	1.2	9.52	1.2	3.22	1.1			D[V,0.1]	
224	99.9	75.6	20.9	25.5	1.2	8.63	1.2	2.92	1.0			67.25µm	
Source = :Sample		Beam length = 2.4 mm		Residual = 0.522 %		Model indp [2, 0]		Focal length = 300 mm		Obscuration = 0.1339		Volume Conc. = 0.0998%	
Presentation = std		Volume distribution		Sp.S.A 0.1205 #/cc.								D[V,0.5]	
												89.52µm	



Distribution de tailles de particules relative aux billes de verre

3911 sond 181012EE

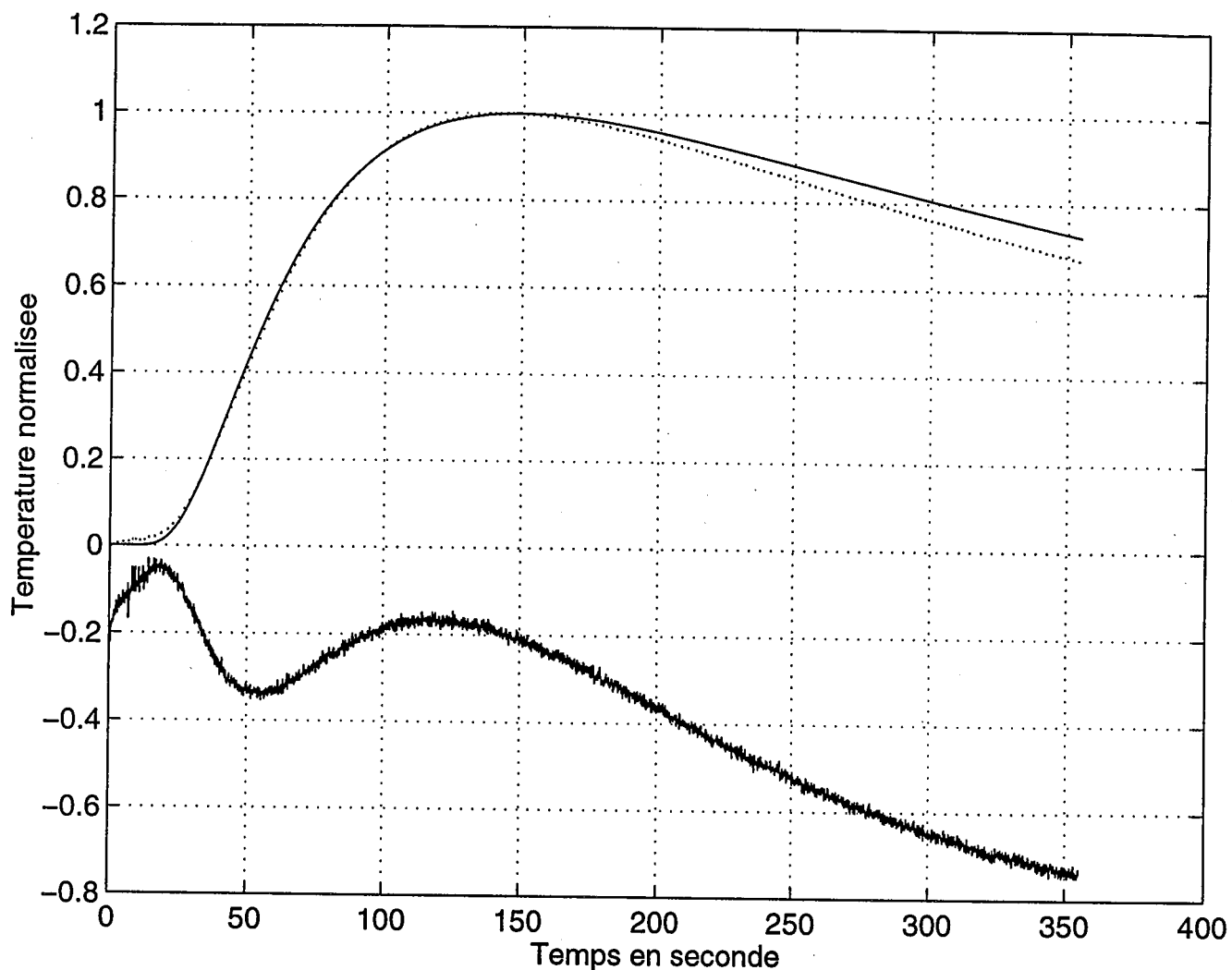
Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Span
				124	13.7	101	27.1	11.6	0.0	9.48	1.4	1.38
				101	9.9	83.3	17.2	9.48	0.0	7.78	1.4	D14,35
				83.3	7.1	68.3	10.1	7.78	0.0	6.39	1.4	155.71µm
				68.3	4.3	55.1	5.7	6.39	0.0	5.24	1.3	
600	0.5	492	99.2	55.1	2.4	45.0	3.4	5.24	0.0	4.30	1.3	D13,25
492	1.5	404	97.9	45.0	1.0	37.8	2.3	4.30	0.1	3.53	1.3	55.68µm
404	2.5	332	95.7	37.8	0.3	31.0	1.5	3.53	0.1	2.90	1.2	
332	4.2	272	91.5	31.0	0.2	25.5	1.7	2.90	0.1	2.35	1.1	D11,0.55
272	6.0	224	85.8	25.5	0.1	20.9	1.5	2.35	0.2	1.95	0.9	260.45µm
224	11.8	183	71.8	20.9	0.1	17.1	1.3	1.95	0.2	1.60	0.7	
183	15.5	151	58.2	17.1	0.0	14.1	1.2	1.60	0.3	1.32	0.4	D11,0.11
151	15.4	124	40.8	14.1	0.0	11.6	1.4	1.32	0.4	0.90	0.0	68.19µm
Source =			1sample	Seal length =			2.4 mm	Model indep				
Focal length =			300 mm	Residual =			1.317 %	voider COND. =			0.1189%	D11,0.55
Presentation =			sond	voider distribution				sp. S.H			0.1076 #/cc.	135.34µm



Distribution de tailles de particules relative au Dioxyde de Titane

Annexe IV.4

Thermogramme expérimental d'une mesure réalisée sur de l'Attapulgite par la méthode Flash

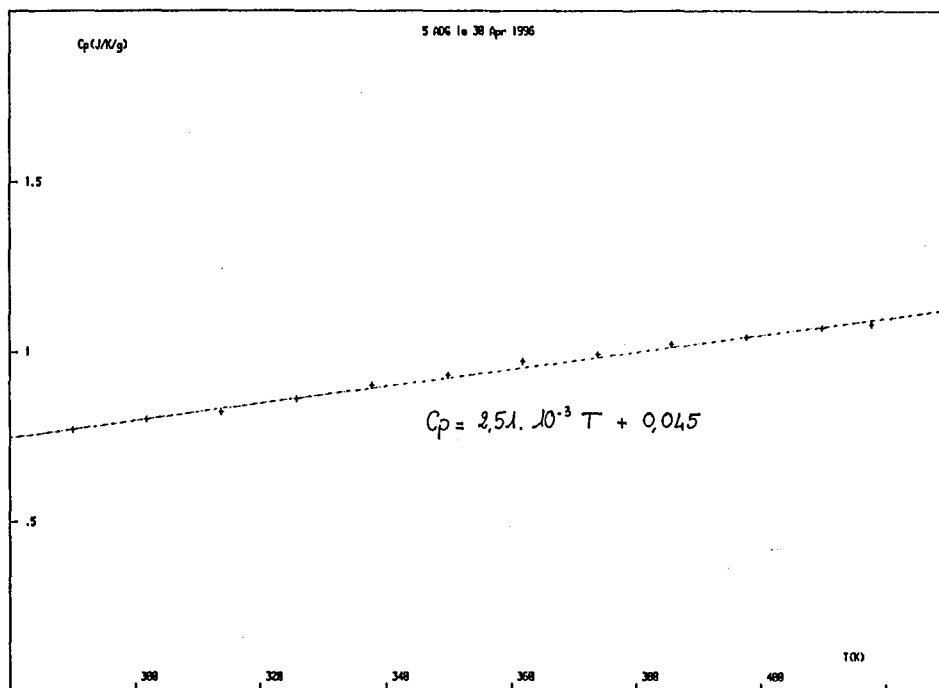


Remarques. :

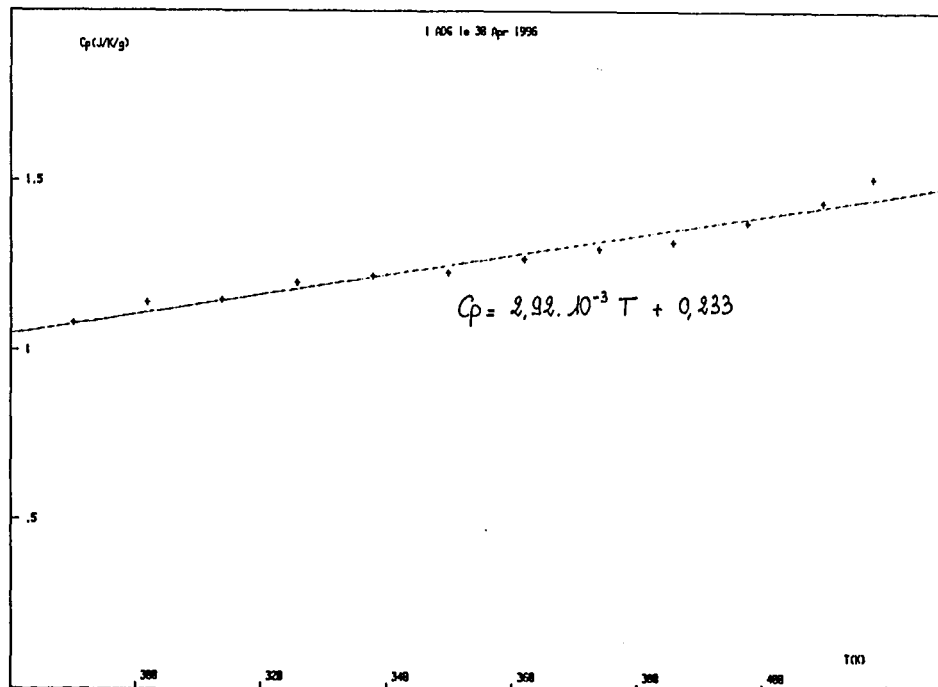
- La courbe en pointillés représente le thermogramme expérimental, et la courbe en trait plein, le thermogramme calculé par la méthode des moments (*cf Chapitre III*).
- La courbe inférieure représente les résidus multipliés par dix.
- La mesure a été réalisée à 20 °C, sans tasser la poudre mais en la recouvrant d'une feuille d'aluminium peinte en noir

Annexe IV.5

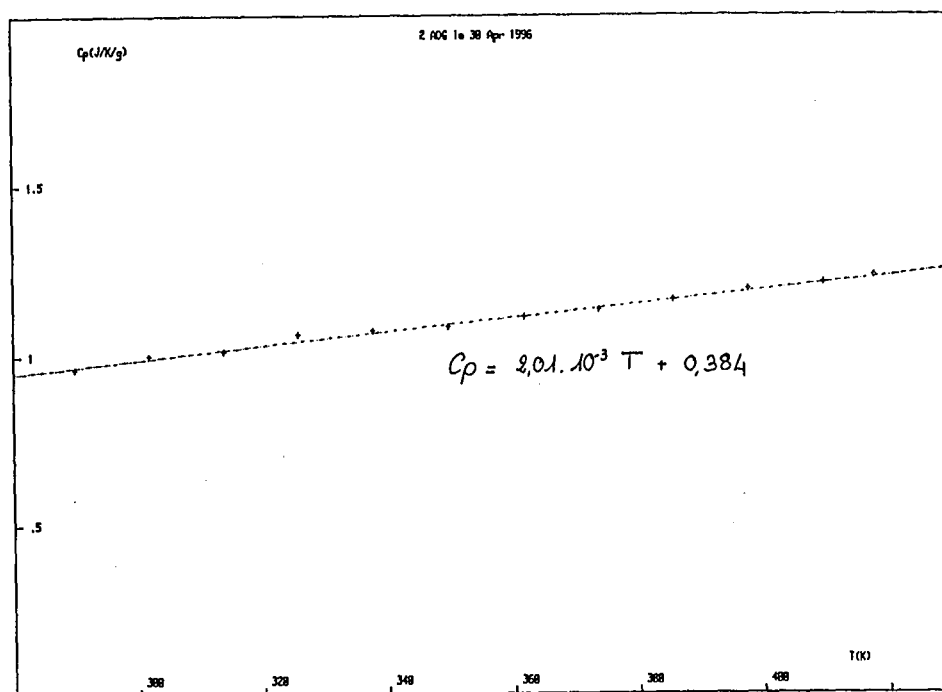
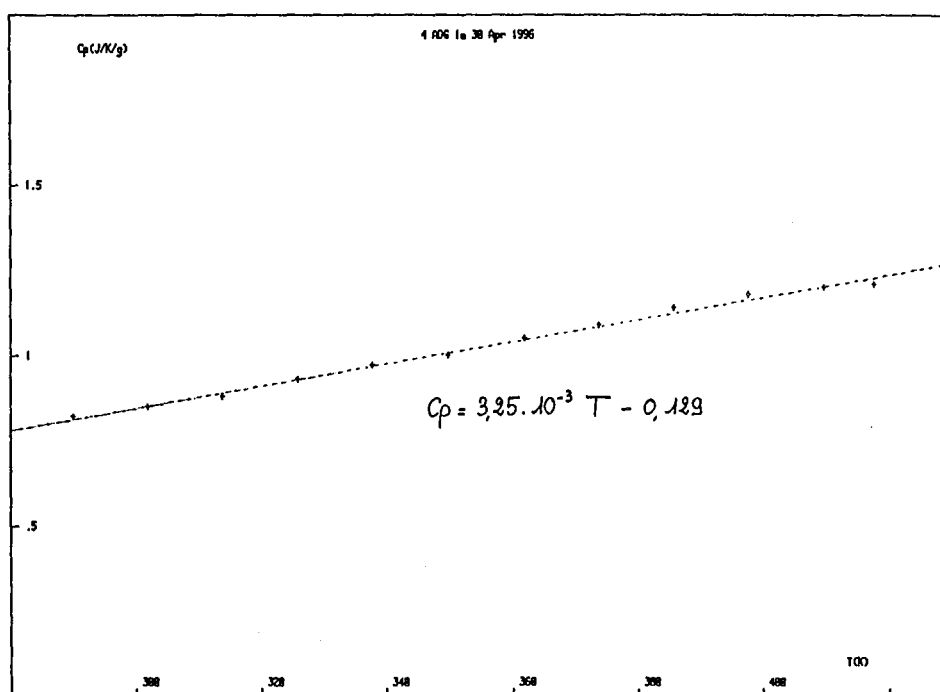
Corrélations expérimentales des capacités thermiques massiques mesurées par calorimétrie différentielle



Billes de verre



Sépiolite

AttapulgititeDioxyde de Titane

Annexe IV.6**Valeurs expérimentales de la conductivité thermique effective pour
les différents produits étudiés**Billes de verre

T(°C)	λ (W/m.K)
64,5	0,167
53,2	0,166
14,8	0,142
19	0,15
24,2	0,148
31,5	0,152
42,9	0,156
48,1	0,152
58,4	0,162
60,4	0,166
68,6	0,166
68,6	0,164
71,7	0,171
75,7	0,169
20	0,15
34,5	0,152
29,9	0,151
36,3	0,164
43,4	0,163
50,3	0,164
56,5	0,167
71,4	0,171
10,9	0,14
14	0,148
17	0,149
21,2	0,15
25,2	0,158

Billes de verre tassées

T(°C)	λ (W/m.K)
24,7	0,164
16,5	0,161
11,4	0,157
28,6	0,18
35,7	0,182
41,7	0,175
47,7	0,181
55,8	0,19
60,7	0,178
65,8	0,184
71,8	0,189
31,7	0,174

Sépiolite

T(°C)	λ (W/m.K)
23,7	0,122
49,1	0,131
16	0,111
20	0,116
23	0,121
26	0,117
29,2	0,121
33,1	0,12
36,7	0,117
40,6	0,123
44,3	0,126
48,4	0,133
52,4	0,132
57,3	0,134
62,2	0,133
66,2	0,141
34,2	0,12
21,9	0,116
69,4	0,1354
71,1	0,14

Sépiolite tassée

T(°C)	λ (W/m.K)
20,8	0,129
24,6	0,135
30,7	0,139
38,9	0,137
44,3	0,144
50	0,147
56	0,148
16,8	0,132
27,9	0,13
24	0,135
34,7	0,137
40,9	0,132
41,4	0,143

Attapulгите

T(°C)	λ (W/m.K)
12,3	0,116
15,3	0,118
23,6	0,118
16,4	0,117
19,5	0,118
36,7	0,128
31,7	0,122
50,5	0,128
45,9	0,124
61,5	0,134
56,9	0,131
16,6	0,121
27,9	0,121
42	0,127
81,5	0,14
76,6	0,141
71,6	0,135
66,7	0,132

Attapulгите tassée

T(°C)	λ (W/m.K)
28,9	0,137
20,5	0,139
9,7	0,131
15,2	0,129
23,8	0,136
32,8	0,14
29,8	0,137
37,9	0,141
45,1	0,147
40,7	0,145
49,1	0,143
47,9	0,151
56,2	0,149
51,9	0,152
60,4	0,146
58,9	0,146
67,3	0,153
65,6	0,144
74,2	0,15
35,5	0,144
44	0,146
77	0,155
43,8	0,147

TiO2

T(°C)	λ (W/m.K)
51,3	0,07
61,5	0,071
66,6	0,0726
76,8	0,0734
46,5	0,069
36,1	0,0685
24	0,067
31	0,0674
18,9	0,0641
11,2	0,0645
60,3	0,0708

TiO2 tassé

T(°C)	λ (W/m.K)
10,7	0,0664
17,1	0,0698
27,4	0,07
49	0,0739
59,6	0,0752
69,7	0,0769
58,9	0,0765
55,7	0,075
61,7	0,076
45,8	0,073
52,8	0,075
38,1	0,072
25,6	0,0708
29,5	0,0714

Annexe IV.7

Estimation de la résistance de contact dans la cas d'une couche d'air d'épaisseur e qui entoure le fil

L'objectif est d'estimer la résistance de contact entre le fil et les grains dans les conditions les plus défavorables, à savoir, quand le fil est entouré d'une couche d'air d'épaisseur e. Cette résistance maximale est calculée par la formule ci-dessous :

$$\tilde{R}_c = \frac{\ln((r_o + e)/r_o)}{2\pi\lambda_{air} \ell}$$

Sous une pression de 1 atm, $\lambda_{air} = 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot T^{0,8}$ kcal / h.m.°C

Les valeurs suivantes de résistance de contact sont alors obtenues :

T (°C)	5	20	60	5	20	60
e (mm)	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05
$R_c \left(\frac{1}{WK^{-1}} \right)$	32,5	31	28	21,6	20,7	18,7

Annexe IV.8**Estimation des résistances de contact à partir des mesures expérimentales**

Mesures non tassées		
produit	Résistance de contact moyenne $1/(W.K^{-1})$	Résistance de contact moyenne par unité de surface $m^2/(W.K^{-1})$
billes de verre	3	1,9E-04
Sépiolites	27	1,7E-03
Attapulгите	17	1,1E-03
TiO₂	5	3,1E-04

Mesures tassées		
produit	Résistance de contact moyenne $1/(W.K^{-1})$	Résistance de contact moyenne par unité de surface $m^2/(W.K^{-1})$
billes de verre	2,5	1,6E-04
Sépiolites	24	1,5E-03
Attapulгите	15	9,4E-04
TiO₂	2	1,3E-04

Annexe IV.9

Valeurs de $t_{\alpha, \nu}$ à ν degrés de liberté, ayant la probabilité α d'être dépassée : $\text{Prob} (t > t_{\alpha, \nu}) = \alpha$

ν	α	0,40	0,30	0,20	0,10	0,050	0,025	0,010	0,005	0,001	0,0005
1		0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2		0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3		0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4		0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5		0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	5,032	5,893	6,859
6		0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7		0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8		0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9		0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10		0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11		0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12		0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13		0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14		0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15		0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16		0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17		0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18		0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19		0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20		0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21		0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22		0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23		0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24		0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25		0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26		0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27		0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28		0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29		0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30		0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40		0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
50		0,255	0,528	0,849	1,298	1,676	2,009	2,403	2,678	3,262	3,495
60		0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	3,390	2,660	3,232	3,460
80		0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100		0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200		0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
500		0,253	0,525	0,842	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	3,106	3,310
∞		0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

ANNEXES RELATIVES AU CHAPITRE V

- Annexe V.1 Valeurs du paramètre adimensionnel critique δ_c de F-K pour des nombres de Biot intermédiaires
- Annexe V.2 Valeurs de la température adimensionnelle critique pour des nombres de Biot intermédiaires
- Annexe V.3 Listing du Sous-programme RES définissant l'ensemble des composantes du vecteur fonction F défini au (§ V.3.2.1.1) et tel que :
 $F(Y, Y', t) = 0$
- Annexe V.4 Plan du silo de stockage de Dacamox

Annexe V.1

Valeurs du paramètre adimensionnel critique δ_c de Frank-Kamenetskii pour des nombres de Biot intermédiaires

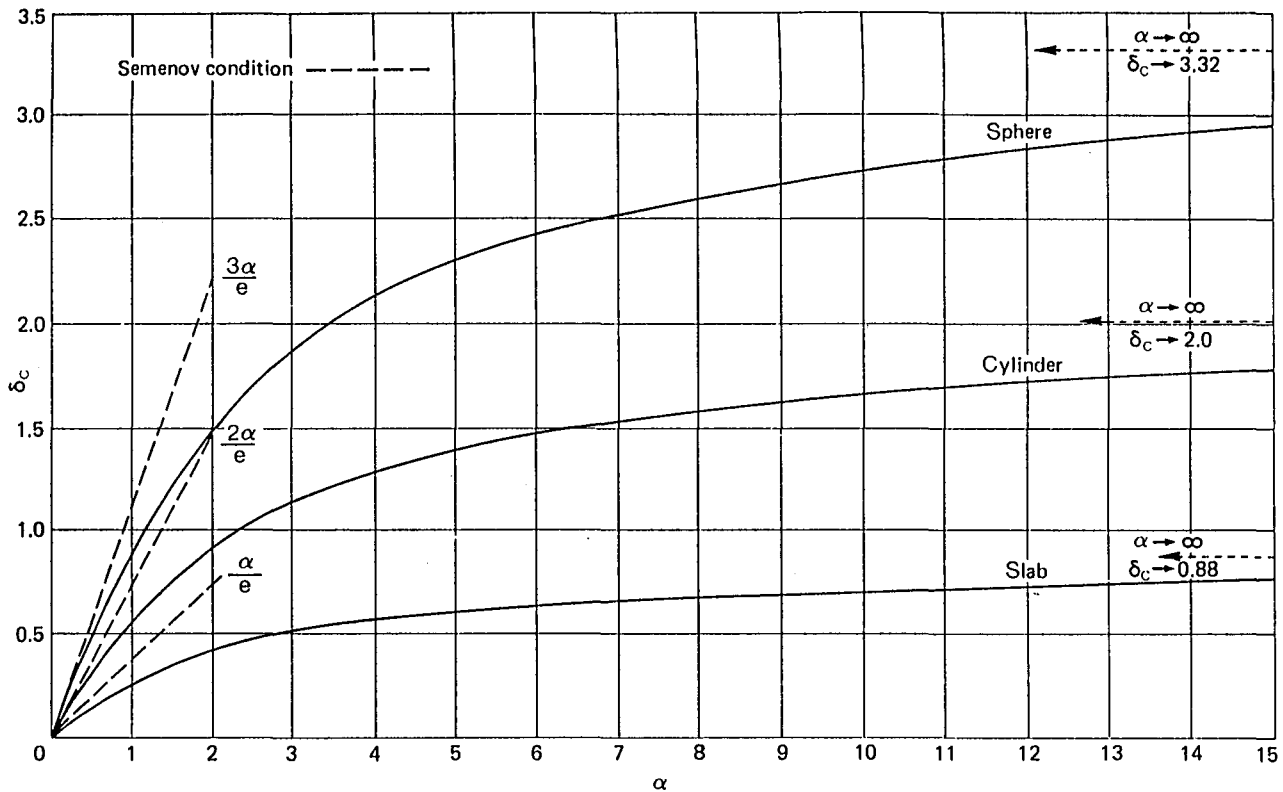


Figure 2.5 δ_c as a function of α for a sphere, a cylinder and a slab

Cette figure est extraite de l'ouvrage de Bowes^[41].

Remarque :

La variable d'abscisse α désigne le nombre de Biot, noté Bi dans ce travail.

Annexe V.2

Valeurs de la température adimensionnelle critique pour des nombres de Biot intermédiaires

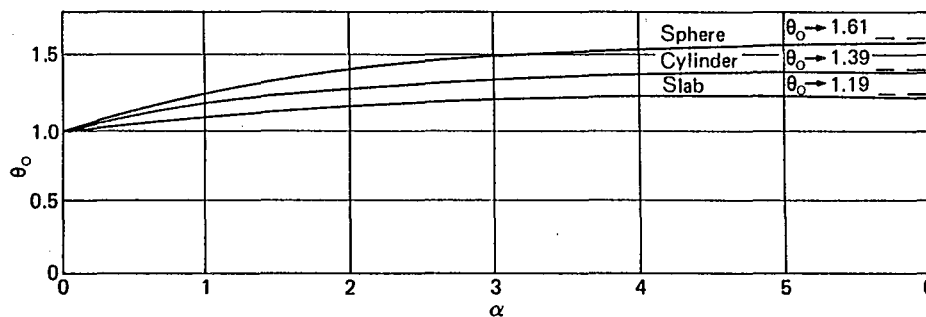


Figure 2.6 θ_0 as a function of α for a sphere, a cylinder and a slab

Cette figure est extraite de l'ouvrage de Bowes^[41].

Remarques :

La variable d'abscisse α désigne le nombre de Biot, noté Bi dans ce travail.

La variable d'ordonnée θ_0 correspond à la température adimensionnelle sur l'axe du silo, que nous avons notée $\Theta_{(x=0)}$ dans ce rapport.

Annexe V.3

**Listing du Sous-programme RES définissant l'ensemble des
composantes du vecteur fonction F défini au (§ V.3.2.1.1) et tel que
 $F(Y,Y',t) = 0$**

```

C-----
C   - Le sous-programme RES est appele a chaque iteration par le calculateur
C
C   DDASSL.
C
C   - Ce sous-programme definit l'ensemble des equations a resoudre a chaque
C   pas de temps.
C   Celles-ci sont introduites sous la forme indiquee au Chapitre V :
C       F(y,y',t) = 0
C
C   - Le vecteur fonction F est designe ici par delta
C
C   - Les autres variables sont definies comme suit :
C
C       A           constante preexponentielle de la
C                   loi d'Arrhenius
C       conduc      conductivite thermique effective
C       cp          capacite calorifique massique
C       DH          chaleur degagee par la reaction
C       dx          pas spatial suivant la direction radiale
C       dz          pas spatial suivant la direction axiale
C       E           energie apparente d'activation
C       f           = E/R
C       Nr          nombre de noeuds suivant la direction radiale
C       Nz          nombre de noeuds suivant la direction axiale
C       NN          = Nr . Nz
C       ordre      ordre apparent de la reaction
C       Qf          = A . DH
C       ro          masse volumique apparente
C       R           constante universelle des gaz parfaits
C       rsilo      rayon du silo
C       Tamb       temperature ambiante
C       Ur          coefficient de transfert a la paroi laterale
C       U0         coefficient de transfert a la paroi inferieure
C       U1         coefficient de transfert a la paroi superieure
C       y(k)       kieme coordonnee du vecteur Y defini au Chapitre
V
C       yprime(k)  kieme coordonnee du vecteur dY/dt
C-----
C
C   subroutine RES (T,Y,YPRIME,DELTA,IRES,RPAR,IPAR)
C-----
C
C   IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,o-z)
C   External conduc
C   External cp
C   External ro
C   External dfk
C   External Ur
C   External U0
C   External U1
C
C   INTEGER col,li, ordre
C
C   COMMON/donnees/tfinal,dtreel,rsilo,Hsilo
C   COMMON/cinetique/E,Qf,capac,R,f,DH,Co,A,B,EPS,ordre
C   COMMON/temperatures/Tini,Tamb,Tlim

```

```

COMMON/entiers/Nr,Nz,NN,neq,Nrmil,Nzml,Nzquart
COMMON/variables/dx,Dt,vad,dz
C
C   DIMENSION delta(2600) , y(2600) , yprime ( 2600)
C
C   --- Bilan thermique
C
C r=0,z=0
  delta(1) = ro (y(1)) * cp(y(1)) * yprime(1)
&   - 4. * conduc(y(1)) * (y(2)-y(1)) / dx/dx
&   - 2.*conduc(y(1)) * 1./ dz/dz * (y(1+Nr)-y(1))
&   + 2./dz * u0(y(1)) * (y(1)-Tamb)
&   - exp( -f/Y(1))*y(1+NN)**ordre*Qf
C
C 0< r < rsilo , z = 0
C
C   DO i=2,Nr-1
C
C     delta(i) = ro (y(i)) * cp(y(i)) * yprime(i)
&     - conduc(y(i)) * ((y(i+1)-2*y(i)+y(i-1))) / dx/dx
&     + 1./float(i-1)/dx/dx * (y(i+1)-y(i-1))/2.)
&     - 2.*conduc(y(i)) /dz/dz * (y(i+Nr)-y(i))
&     + 2./dz *u0(y(i)) * (y(i)-Tamb)
&     - exp( -f/Y(i))*y(i+NN)**ordre*Qf
C     ENDDO
C
C r=rsilo, z = 0
C
C   delta(Nr) = ro(y(Nr)) * cp(y(Nr)) * yprime(Nr)
&   - 2.* conduc(y(Nr))/ dx/dx * (y(Nr-1)-y(Nr))
&   + 2.*Ur(y(Nr))/dx * (y(Nr)-Tamb)
&   + Ur(y(Nr))/rsilo*(y(Nr)-Tamb)
&   - 2.*conduc(y(Nr)) /dz/dz * (y(Nr+Nr)-y(Nr))
&   + 2./dz *u0(y(Nr)) * (y(Nr)-Tamb)
&   - exp( -f/Y(Nr))*y(Nr+NN)**ordre*Qf
C
C
C
C   DO li=2,Nz-1
C
C r=0 , 0 < z < H
C
C   i=(li-1)*Nr+1
  delta(i) = ro (y(i)) * cp(y(i)) * yprime(i)
&   - 4.*conduc(y(i)) * (y(i+1)-y(i)) / dx/dx
&   - conduc(y(i)) * (y(i+Nr)-2*y(i)+y(i-Nr))/ dz/dz
&   - exp( -f/Y(i))*y(i+NN)**ordre*Qf
C
C cas general : 0< r < rsilo , 0 < z < H
C
C   DO col= 2,Nr-1
  i=(li-1)*Nr+col
  delta(i) = ro(y(i)) * cp(y(i)) * yprime(i)
&   - conduc(y(i)) * ((y(i+1)-2*y(i)+y(i-1))) / dx/dx
&   + 1./float(col-1)/dx/dx * (y(i+1)-y(i-1))/2.)
&   - conduc(y(i)) * (y(i+Nr)-2*y(i)+y(i-Nr))/ dz/dz
&   - exp( -f/Y(i))*y(i+NN)**ordre*Qf
C   ENDDO
C

```

```

c r= rsilo, 0 < z < H
c
      i=(i-1)*Nr+Nr
      delta(i) = ro (y(i)) * cp(y(i)) * yprime(i)
&      - 2./ dx/dx * conduc(y(i)) * (y(i-1)-y(i))
&      + 2.*Ur(y(i))/dx * (y(i)-Tamb)
&      + Ur(y(i))/ rsilo*(y(i)-Tamb)
&      - conduc(y(i)) * (y(i+Nr)-2*y(i)+y(i-Nr))/ dz/dz
&      - exp( -f/Y(i))*y(i+NN)**ordre*Qf

      ENDDO

c
c r=0, z = H
c
      i=(Nz-1)*Nr+1
      delta(i) = ro (y(i)) * cp(y(i)) * yprime(i)
&      - 4. * conduc(y(i)) * (y(i+1)-y(i)) / dx/dx
&      - 2.*conduc(y(i)) /dz/dz * (y(i-Nr)-y(i))
&      + 2./dz *ul(y(i))*y(i)-Tamb)
&      - exp( -f/Y(i))*y(i+NN)**ordre*Qf

c
c 0< r < rsilo , z = H
c
      DO col=2,Nr-1
      i=(Nz-1)*Nr+col
      delta(i) = ro (y(i)) * cp(y(i)) * yprime(i)
&      - conduc(y(i)) * ((y(i+1)-2*y(i)+y(i-1)) / dx/dx
&      + 1./(float(col-1))/dx**2 * (y(i+1)-y(i-1))/2.)
&      - 2.*conduc(y(i)) / dz/dz * (y(i-Nr)-y(i))
&      + 2./dz * ul(y(i)) * (y(i)-Tamb)
&      - exp( -f/Y(i))*y(i+NN)**ordre*Qf

      ENDDO

c
c r= rsilo, z = H
c
      i=NN
      delta(i) = ro (y(i)) * cp(y(i)) * yprime(i)
&      - 2.* conduc(y(i)) *1./ dx/dx * (y(i-1)-y(i))
&      + 2./dx * Ur(y(i)) * (y(i)-Tamb)
&      + Ur(y(i))/rsilo * (y(i)-Tamb)
&      - 2.*conduc(y(i)) /dz/dz * (y(i-Nr)-y(i))
&      + 2./dz * ul(y(i)) * (y(i)-Tamb)
&      - exp( -f/Y(i))*y(i+NN)**ordre*Qf

c
c
c--- Equations definissant la consommation du reactif
c
      DO i=1,NN
      delta(i+NN) = yprime(i+NN) + A*y(i+NN)**ordre*exp(-f/y(i))
      ENDDO

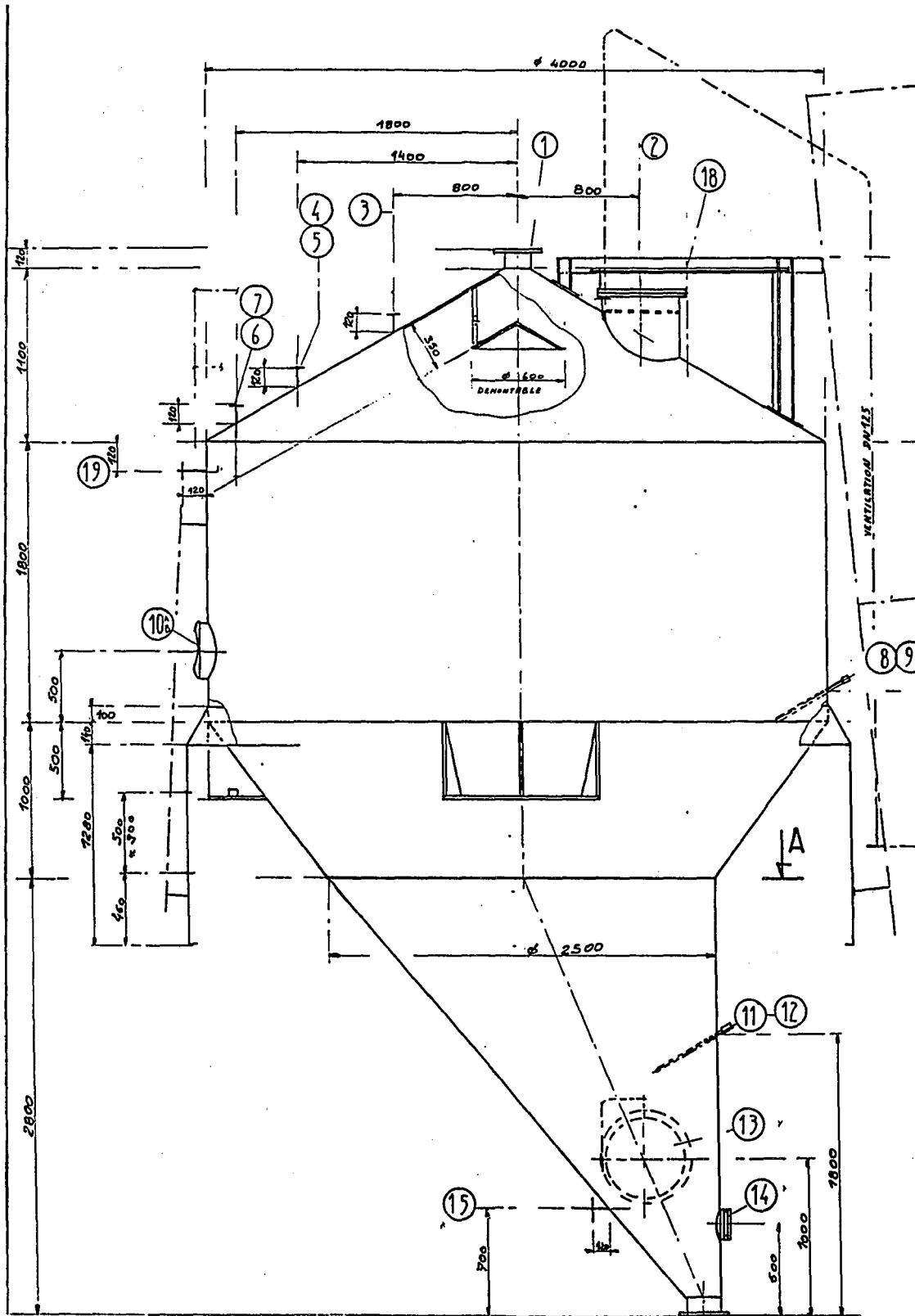
c

      RETURN
      end
-----
-----

```

Annexe V.4

Plan du silo de stockage de Dacamox



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur MARTIN, Professeur, Universität Karlsruhe

Monsieur LAURENT, Professeur, INSA Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle BAKLOUTI Malika

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Détermination de la conductivité thermique effective de milieux
poreux granulaires par la méthode du fil chaud en régime transitoire :
modélisation et expériences. Application à la sûreté des stockages"**

en vue de l'obtention du titre de :

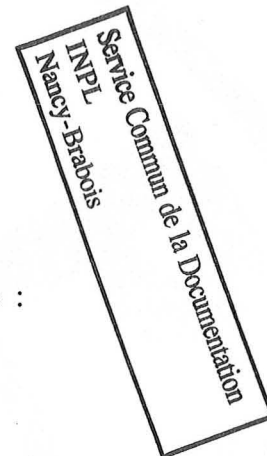
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

Fait à Vandoeuvre le, **02 janvier 1997**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

Résumé

L'auto-échauffement susceptible de se produire lors du stockage d'un matériau en grains ou sous forme pulvérulente est le résultat d'une compétition entre les vitesses d'évacuation et de génération de chaleur (due à une oxydation ou à une décomposition du produit stocké par exemple) en faveur de cette dernière. Ces vitesses impliquent l'ensemble des paramètres liés au produit stocké, au silo, et au milieu environnant. La connaissance de tous ceux-ci permet de définir les conditions critiques relatives au stockage étudié, par la réalisation d'une étude de type Frank-Kamenetskii basée sur la résolution analytique d'un bilan thermique simplifié en régime stationnaire, ou par une résolution numérique du bilan «complet» en régime transitoire. Dans les deux cas, la possession de valeurs expérimentales précises des paramètres impliqués est décisive pour une bonne prédiction du comportement thermique du stockage. La conductivité thermique effective du milieu poreux notamment, qui dépend elle-même de différents paramètres outre les conductivités thermiques intrinsèques des phases solide et gazeuse et la porosité, doit faire l'objet d'une mesure expérimentale. Parmi les méthodes possibles, celle utilisant le principe du fil chaud en régime transitoire nous a paru la plus adaptée à cette détermination. Cependant, outre la précision de la mesure elle-même, la fiabilité des résultats repose aussi sur la procédure d'exploitation des expériences. En effet, la valeur de cette conductivité thermique est déterminée par identification des acquisitions de température expérimentales à celles issues d'une modélisation du système. Le choix de ce modèle, les hypothèses sur lesquelles il repose, ainsi que l'intervalle de temps sur lequel l'identification est réalisée sont directement liés au montage expérimental et contribuent à l'obtention de valeurs expérimentales fiables. Certaines d'entre-elles ont pu être utilisées pour une étude relative au stockage industriel d'un insecticide afin de déterminer les causes d'un feu de silo survenu il y a quelques années.