



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>

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES
CHIMIQUES DE NANCY

LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE

ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

THESE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Mamadou TRAORE, Ingénieur ENSIC

Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétrique et relation entre la cinétique de combustion et la violence de l'explosion

Soutenue publiquement le 03 Avril 2007 devant le jury composé de :

Rapporteurs : M. Pierre GUIGON
M. Bernard VEYSSIERE

Examineurs : M. Jean-Michel DIEN
M. Jean Léon HOUZELOT
M. André LAURENT (Président)
M. Stéphane LECLERE
M. Laurent PERRIN
M. Dominique THOMAS (directeur de thèse)

Invité : M. Olivier DUFAUD

A Laurent PERRIN et Olivier DUFAUD qui ont orienté
ce travail avec beaucoup de patience et de rigueur,

A Sandrine CALLE-CHAZELET et Dominique THOMAS,
pour leur aide précieuse à la réalisation de cette thèse,

A André LAURENT, pour ces conseils tout le long de cette
étude et à Jean Léon HOUZELOT, dont l'apport fût
appréciable sur le comportement thermique de la sphère,

A Cécile VALLIERES, pour la réalisation des expériences en
thermogravimétrie (ATG) et à Jean-François REMY, pour la
détermination des distributions granulométriques des échantillons,

A Julien DUPONT, Aude SUSSMILCH, Caroline LAURENCOT, Raphaël LEMAIRE,
Josep CABALLE et Elise HOMBOURGER qui ont participé efficacement à la
construction de cette thèse durant leur projet de fin d'étude ENSIC, leur stage de Master
Recherche et stage IUT,

Aux rapporteurs de ce mémoire qui me font le grand honneur de le juger et
aux différents examinateurs qui ont accepté de participer au jury,

A tout le personnel de l'atelier, pour leur disponibilité et leur gentillesse et à Mathieu
WEBER pour son apport sur l'instrumentation électronique des appareillages,

A tous mes amis, anciens et actuels thésards du LSGC, LCPM et GEMICO
Felipe, Xavier, Guillaume, Valérie, Julien, Michel, Charbel, Magali, Nadia(s), Fatiha,
Georges, Thibault, Man, Ludovic, Anne-sophie, Rudi,

A tous mes amis
Adou, Arsène, Emile, Eric, Jeanne, Hami, Djé, Paul, Jean-Jacques, Youssouf, Rama, Falou,
Adama, Oscar, Mohamed, Eddie, Serges, Kossi, Estelle, Séverin, N'deye, Adeline,
Christelle, Laurette, Philippe, Daniel, Elisabeth, Fatoumata, Franck, Guise, Joelle, Sionfon...

A ma famille auprès de laquelle j'ai trouvé soutien, aide et amitié,

Et à ma fiancée qui a su me motiver dans les moments difficiles

Grand Merci à tous

Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétrique et relation entre la cinétique de combustion et la violence de l'explosion.

Résumé :

Les risques liés aux explosions de poussières, de par leur fréquence et leur gravité, sont élevés. Nous avons donc essayé de comprendre ce phénomène par le biais d'une étude paramétrique sur l'inflammabilité (concentration, température et énergie minimales d'inflammation) et l'explosivité des poussières (surpression maximale et vitesse de montée en pression) vis-à-vis de poussières aussi bien métalliques (aluminium) qu'organiques (sucre glace et polyéthylène). Les influences de la concentration, la granulométrie, la teneur en eau et en solvant (mélanges hybrides) sur la sensibilité et la sévérité des explosions de poussière ont été étudiées. Nous avons par exemple mis en évidence un accroissement de l'explosivité des poussières en présence de solvant.

Ces études paramétriques ont permis d'initier une modélisation de l'explosion poussière en reliant la cinétique de combustion à la violence des explosions.

Mots-clés : Sécurité, Explosions, Poussière, Mélange hybride, Activité de l'eau, Cinétique de combustion, Modélisation.

Dust and hybrid mixtures explosions. Parametric study and link between combustion kinetic and explosion violence.

Abstract :

Dust explosions risks linked with their occurrence and their gravity are very high. In consequence, we try to understand this phenomenon by studying the influence of various parameters on the dust inflammability (minimum inflammation concentration, temperature and energy) and dust explosivity (maximum overpressure and rate of pressure rise) for both metallic (aluminium) and organic (icing sugar and polyethylene) dusts.

Concentration, particle size distribution, water and solvent (hybrid mixtures) contents influences on dust explosion sensibility and severity have been studied. For example, we observed an increase of dust explosivity in the presence of solvent.

Thanks to these parametric studies, we initiated a dust explosion modelling by linking combustion kinetic and explosion violence.

Key words : Safety, Explosion, Dust, Hybrid mixture, Particle size, Concentration, Water activity, Combustion kinetic, Modelling.

« L'homme et sa sécurité doivent constituer la première préoccupation de toute aventure technologique. N'oubliez jamais cela quand vous vous plongez dans vos croquis et vos équations. »

Albert Einstein

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I) L'OCCURRENCE DES EXPLOSIONS DE POUSSIÈRES	2
II) LA NATURE DES EXPLOSIONS DE POUSSIÈRES	6
II-1) Définition d'une poussière	6
II-2) Définition d'une explosion de poussière	7
II-3) Réactions mises en jeu	8
III) LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UNE EXPLOSION DE POUSSIÈRES ..	8
III-1) La sensibilité d'une explosion de poussière	9
III-2) La sévérité d'une explosion de poussière	9
III-2-1) La surpression maximale d'explosion	9
III-2-2) La vitesse d'accroissement maximale de la pression	10
III-3) L'indice d'explosion	11
IV) PLAN D'ETUDE	11
BIBLIOGRAPHIE	13

CHAPITRE I : MATERIELS ET METHODES

INTRODUCTION	16
I) POUDRES ET SOLVANTS UTILISES	17
I-1) Les poudres utilisées	17
I-2) Les solvants utilisés	17
II) ETUDE PRELIMINAIRE DE LA POUDRE	19
II-1) Etude granulométrique des poudres	20
II-2) Caractérisation de l'humidité des poudres	25
II-3) Préparation des échantillons	27
II-3-1) Le séchage des produits	28
II-3-2) L'activité de l'eau du matériau	28
III) ETUDE DE L'INFLAMMABILITE DE LA POUDRE	28
III-1) Détermination de la température minimale d'inflammation en nuage (TMI)	29
III-1-1) Le four Godbert-Greenwald	29
III-1-2) Le four BAM (BundesAnstalt für Materialsforschung und -prüfung)	30
III-1-3) Comparaison four BundesAnstalt für Materialsprüfung, four Godbert-Greenwald	30
III-2) Détermination de l'Energie Minimale d'Inflammation (EMI)	31
III-2-1) Description du Mike 3	31
III-2-2) Principe de mesure	32
III-3) Détermination de la concentration minimale explosible (CME)	33

<u>IV) DETERMINATION DE L'EXPLOSIVITE DES POUDRES</u>	34
<u>IV-1) Description de la sphère de 20 litres</u>	34
<u>IV-2) Mode opératoire</u>	36
<u>IV-2-1) Mise en route</u>	36
<u>IV-2-2) « Test check »</u>	36
<u>IV-2-3) Explosion de poussières</u>	37
<u>IV-2-4) Principe de la procédure</u>	37
<u>IV-3) Influence du dispositif de dispersion sur la taille des particules</u>	38
<u>IV-4) Certification de la sphère de 20 litres</u>	39
<u>IV-5) Incertitudes de mesures</u>	39
<u>V) EXPLOSIONS DE POUSSIÈRES EN PRESENCE DE SOLVANT</u>	40
<u>V-1) Modifications de la sphère d'explosion de 20 litres</u>	41
<u>V-2) Vaporisation du solvant</u>	41
<u>V-3) Mode opératoire</u>	42
<u>VI) DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE COMBUSTION DES POUDRES</u>	43
<u>VI-1) Principe de mesure</u>	43
<u>VI-2) Méthodes d'exploitation des données issues de l'analyse thermogravimétrique</u>	43
<u>VI-2-1) Mécanismes réactionnels susceptibles d'intervenir lors d'une réaction gaz-solide</u>	44
<u>VI-2-2) Exploitation des expériences d'ATG à température constante</u>	45
<u>VI-2-3) ATG à différentes rampes de température</u>	46
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	49

CHAPITRE II : INFLAMMATION ET EXPLOSION DE POUSSIÈRES, DE SOLVANTS ET DE MELANGES HYBRIDES : ETUDE PARAMETRIQUE.

<u>I) L'INFLAMMATION DES POUSSIÈRES</u>	52
<u>I-1) Etude de la température minimale d'inflammation</u>	52
<u>I-2) Etude de l'énergie minimale d'inflammation</u>	54
<u>I-3) La concentration minimale explosible</u>	56
<u>II) L'EXPLOSION DES POUSSIÈRES</u>	59
<u>II-1) L'influence de la concentration</u>	60
<u>II-2) L'influence de la granulométrie</u>	63
<u>II-3) Les influences de la teneur en eau de la poudre et de l'humidité de l'atmosphère explosive</u>	68
<u>II-3-1) Influence de l'activité de l'eau</u>	68
<u>II-3-2) L'influence de l'humidité de l'atmosphère explosive</u>	71
<u>II-4) Récapitulatif</u>	75
<u>III) LES EXPLOSIONS DE MELANGES HYBRIDES</u>	78
<u>III-1) Données bibliographiques</u>	78
<u>III-2) Inflammation et explosion des solvants</u>	80
<u>III-2-1) L'inflammation des solvants</u>	80
<u>III-2-2) L'explosivité des solvants</u>	81

<u>III-3) Mélanges hybrides antibiotique - solvants</u>	81
<u>III-3-1) Cas du mélange antibiotique – acétone</u>	82
<u>III-3-2) Cas du mélange antibiotique - éther diisopropylique</u>	86
<u>III-3-3) Cas du mélange antibiotique - toluène</u>	89
<u>III-3-4) Cas du mélange antibiotique – éthanol</u>	92
<u>III-4) Influence de la poussière</u>	96
<u>III-4-1) Cas du mélange niacine – éther diisopropylique</u>	96
<u>III-4-2) Cas du mélange stéarate de magnésium – éthanol</u>	99
<u>III-5) Récapitulatif et grandes tendances</u>	103
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	105

CHAPITRE III : DETERMINATION ET MODELISATION DE LA CINETIQUE DE COMBUSTION DES POUSSIÈRES.

<u>I) DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE COMBUSTION</u>	109
<u>I-1) Exploitations des résultats d'ATG isotherme du sucre glace</u>	109
<u>I-2) Exploitations des résultats d'ATG avec rampe de température du sucre glace</u>	113
<u>I-3) Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes</u>	117
<u>II) COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA SPHERE DE 20 LITRES</u>	117
<u>II-1) Temps de réponse du capteur de température</u>	118
<u>II-2) Pertes thermiques</u>	120
<u>II-3) Validation des résultats obtenus</u>	121
<u>III) RENDEMENT D'UNE EXPLOSION DE POUSSIÈRE</u>	123
<u>III-1) Gaz de combustion du sucre glace</u>	123
<u>III-2) Exploitation des analyses chromatographiques</u>	124
<u>IV) MODELISATION D'UNE EXPLOSION DE POUSSIÈRE DANS LA SPHERE DE 20 LITRES</u>	125
<u>IV-1) Le bilan de matière</u>	125
<u>III-2) Bilan de chaleur et calcul de pression</u>	127
<u>III-3) Résolution du système d'équations</u>	128
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	136

CONCLUSION 138

ANNEXES 142

<u>Annexe 1 : Les fiches-produits</u>	143
<u>Annexe 2 : Distributions granulométriques des échantillons utilisés</u>	150
<u>Annexe 3 : Historique des appareils de mesure</u>	155
<u>Annexe 4 : Protocole de mesure de la sphère de 20 litres</u>	160
<u>Annexe 5 : Résultats du CaRo 2005</u>	164

<u>Annexe 6 : La sphère d'explosivité de 5 litres des gaz et solvants</u>	<u>168</u>
<u>Annexe 7 : Inflammation et explosion des solvants</u>	<u>171</u>
<u>Annexe 8 : Influence de la granulométrie sur l'explosion des poudres utilisées</u>	<u>177</u>
<u>Annexe 9 : Résultats des explosions d'aluminium</u>	<u>181</u>
<u>Annexe 10 : Résultats des explosions de sucre glace</u>	<u>192</u>
<u>Annexe 11 : Résultats des explosions de polyéthylène</u>	<u>203</u>
<u>Annexe 12 : Résultats des explosions de caprolactame</u>	<u>209</u>
<u>Annexe 13 : Résultats des explosions de la niacine</u>	<u>211</u>
<u>Annexe 14 : Résultats des explosions de noir de carbone</u>	<u>213</u>
<u>Annexe 15 : Résultats des explosions de polypropylène</u>	<u>215</u>
<u>Annexe 16 : Résultats des explosions de polystyrène</u>	<u>217</u>
<u>Annexe 17 : Résultats des explosions de l'antibiotique</u>	<u>219</u>
<u>Annexe 18 : Résultats des explosions de stéarate de Magnésium</u>	<u>221</u>
<u>Annexe 19 : Résultats des explosions de solvant</u>	<u>223</u>
<u>Annexe 20 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence d'acétone</u>	<u>228</u>
<u>Annexe 21 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence d'éther diisopropylique</u>	<u>233</u>
<u>Annexe 22 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence de toluène</u>	<u>237</u>
<u>Annexe 23 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence d'éthanol</u>	<u>245</u>
<u>Annexe 24 : Résultats des explosions de mélanges hybrides niacine-éther diisopropylique</u>	<u>251</u>
<u>Annexe 25 : Résultats des explosions de mélanges hybrides stéarate de magnésium-éthanol</u>	<u>257</u>
<u>Annexe 26 : Explosions des inflammateurs sans poussières</u>	<u>264</u>
<u>Annexe 27 : Détermination des paramètres cinétiques à partir des courbes d'analyses thermogravimétriques en isotherme</u>	<u>266</u>
<u>Annexe 28 : Détermination des paramètres cinétiques à partir des courbes d'analyses thermogravimétriques avec rampes de température</u>	<u>271</u>
<u>Annexe 29 : Code de calcul Matlab</u>	<u>276</u>

LISTE DES SYMBOLES

Symboles latins

a_g	: surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
a_w	: activité de l'eau (sans unité)
A	: facteur préexponentiel (unité dépend du mécanisme réactionnel)
$[A]$	: concentration en A ($g.m^{-3}$)
C	: concentration de poussières ($g.m^{-3}$)
C_A	: concentration de gaz A ($mol.m^{-3}$)
C_{max}	: concentration correspondant au maximum de pression P_{max} ($g.m^{-3}$)
C_p	: capacité calorifique molaire du matériau à pression constante ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$C_{p,i}$	: capacité calorifique massique du matériau (i) à pression constante ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
C_V	: capacité calorifique molaire à volume constant ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
dP/dt_m	: surpression maximale atteinte lors d'une explosion pour une concentration donnée ($bar.s^{-1}$)
dP/dt_{max}	: maximum de dP/dt_m par rapport à la concentration ($bar.s^{-1}$)
d_{10}	: 10 % de la distribution en volume a un diamètre inférieur ou égal à d_{10} (μm)
$d_{3,2}$	: diamètre moyen en surface (μm)
$d_{4,3}$	: diamètre moyen en masse (μm)
d_{50}	: 50 % de la distribution en volume a un diamètre inférieur ou égal à d_{50} (μm)
d_{90}	: 90 % de la distribution en volume a un diamètre inférieur ou égal à d_{90} (μm)
D_A	: diffusivité moléculaire de A ($m^2.s^{-1}$)
D_e	: diffusivité effective ($m^2.s^{-1}$)
D_0	: diffusivité maximale à température infinie ($m^2.s^{-1}$)
E	: énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
g	: l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)
h	: coefficient de convection ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
k_D	: conductance de transfert de matière ($m.s^{-1}$)
k_i	: constante cinétique interfaciale ($m.s^{-1}$)
K_{st}	: constante caractéristique de l'explosivité de la suspension de poussières ($bar.m.s^{-1}$)
M_A	: masse molaire du composé A ($kg.mol^{-1}$)
n	: ordre partiel par rapport au gaz
n_A	: nombre de moles de l'espèce A (mol)
N_A	: nombre de moles de A ayant réagit par unité de temps et de surface ($mol.s^{-1}.m^{-2}$)
P	: pression absolue (bar)
P_d	: dépression dans la sphère avant explosion (bar)
P_{final}	: pression après vaporisation du solvant (Pascal)
$P_{initial}$	: pression initiale dans la sphère (Pascal)
P_m	: surpression maximale atteinte lors d'une explosion à une concentration donnée (bar)
P_{max}	: maximum de P_m par rapport à la concentration (bar)
P_{res}	: pression du réservoir après la pressurisation à 20 bars (bar)
P^{sat}	: pression de vapeur saturante (bar)
r	: rayon de la particule considérée comme sphérique (m)
r_{is}	: vitesse spécifique interfaciale ($mol.s^{-1}.m^{-2}$)
r_0	: rayon initial de la particule (m)
R	: constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
S_{int}	: surface d'échange de chaleur (m^2)
t	: temps de réaction (s)
t_c	: temps caractéristique (s)

t_0	: temps de consommation totale d'une particule (s)
t_{0c}	: temps de consommation totale d'une particule relatif au régime chimique (s)
t_{0D}	: temps de consommation totale d'une particule relatif au régime de transfert externe (s)
t_{0i}	: temps de consommation totale d'une particule relatif au régime de diffusion (s)
t_1	: temps de combustion qui représente la durée entre l'initiation de l'explosion et l'atteinte du maximum de pression P_m (ms)
t_2	: temps d'induction qui représente la durée entre l'initiation de l'explosion et l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe du temps (ms)
T	: température (°C)
T_{acier}	: température de l'acier (°C)
T_{acier}^0	: température initiale de l'acier (°C)
$T_{\text{éb}}$	: température d'ébullition à pression atmosphérique (°C)
T_m	: température maximale atteinte lors de l'explosion à une concentration donnée (°C)
T_p	: température à la paroi (°C)
T_{res}	: température dans le réservoir (°C)
T_0	: température initiale du gaz (°C)
v	: vitesse terminale de chute des particules (m.s^{-1})
V	: volume de l'enceinte (m^3)
V_{acier}	: volume de la paroi interne de la sphère (L)
V_L	: volume de solvant injecté sous forme liquide (L)
V_{res}	: volume du réservoir (L)
V_{sat}	: volume de saturation (L)
x_A	: titre molaire du gaz A dans le mélange gazeux (%)
X	: taux de conversion

Symboles grecs

α	: diffusivité thermique du matériau ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
β	: rampe de température ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)
$\Delta_r H$	: enthalpie de combustion ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
λ	: conductivité thermique du matériau ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_{eau}	: chaleur latente de l'eau ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
μ	: viscosité du fluide ($\text{Pa}.\text{s}$)
ρ_{acier}	: masse volumique de l'acier ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
ρ_f	: masse volumique du fluide ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
ρ_s	: masse volumique de la particule solide ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
ν	: coefficient stoechiométrique

Abréviations

CaRo	: Calibration Round Robin
CME	: concentration minimale explosible ($\text{g}.\text{m}^{-3}$)
EMI	: énergie minimale d'inflammation (J).
HR	: humidité relative (%)
HRE	: humidité relative à l'équilibre (%).
LIE	: limite inférieure d'explosivité (% vol)
LSE	: limite supérieure d'explosivité (% vol)
TMI	: température minimale d'inflammation en nuage (°C)

INTRODUCTION

Dire que la première explosion de poussières s’est produite le 14 décembre 1785 reviendrait à fixer l’origine de l’humanité en 1440, au temps de Gutenberg. Néanmoins, il s’agit bien de la date de la première explosion industrielle de poussières référencée à Turin dans la boulangerie de M. Giacomelli. Cette explosion de farine fit pour la première fois l’objet d’un récit circonstancié dans les Mémoires de l’Académie des Sciences de Turin en 1795[1].

Ce phénomène, certainement identifié depuis le développement des moulins à vent destinés à mouliner les grains de céréales, n’a été scientifiquement étudié qu’à partir de l’accident turinois. Ainsi, et contrairement aux explosions de gaz et vapeurs dont les risques sont connus depuis des siècles, l’étude des explosions de poussières a connu son essor au 20^{ème} siècle [2]. A titre d’exemple, aux Etats-Unis, la « National Fire Protection Association » (NFPA) a créé en 1922 un comité d’étude sur les explosions de poussières. Au fur et à mesure de l’avancement des recherches, ont vu le jour de nouvelles approches permettant la compréhension de ce phénomène, des techniques innovantes de mesures des caractéristiques explosives d’une poussière et des solutions adaptées en terme de protection ou de prévention.

Cette partie introductive, dans l’unique but de dresser un portrait synthétique des explosions de poussières, suivra des pistes multiples. Elle abordera dans un premier temps l’accidentologie liée à ces phénomènes, donnant un aperçu de leur fréquence et de leur gravité. Dans un deuxième mouvement, elle proposera de définir la carte d’identité de ces explosions, leur essence, leurs caractéristiques et paramètres influents. Enfin, la problématique de ce travail de recherche sera exposée, laissant apparaître le plan de ce document.

I) L'OCCURRENCE DES EXPLOSIONS DE POUSSIÈRES

Comme nous l’avons souligné précédemment, la première explosion de poussière répertoriée a eu lieu à Turin en 1785. L’analyse de cet accident par le Comte Morozzo montre notamment que le faible taux d’humidité de l’air a favorisé cette explosion et cite d’autres exemples d’inflammation de poussières survenues dans la région piémontaise [1]. Après ce rapport et dans le siècle qui lui fit suite, la bibliographie fournit très peu de références d’explosion de poussières. Le tableau 1 en donne quelques unes à titre d’exemple :

Année	Lieu	Installation	Poussière	Dégâts matériels
1858	Stettin (Pologne)	Moulin	Céréales	Moulin détruit
1860	Milwaukee (USA)	Moulin	Farine	Moulin détruit
1864	Mascoutah (USA)	Moulin	Farine	Moulin détruit
1869	- (Allemagne)	Moulin	Farine de pois	Moulin partiellement détruit
1887	Hameln (Allemagne)	Silo	Céréales	Silo et bâtiment détruits

Tableau 1. Explosions de poussières répertoriées de 1785 à 1887 par Bartknecht [4].

La gravité des dommages causés n’est certes pas étrangère à l’intérêt porté aux explosions de poussières. Ainsi, dans la quasi-totalité des pays industrialisés, l’étude sérieuse des explosions de poussières a été initiée par un grave accident. La création du comité d’étude sur les explosions de poussières de la NFPA en 1922 fait suite à l’une des explosions de poussières probablement les plus dévastatrices, en particulier en termes de pertes humaines ; survenue en 1919 dans l’état d’Iowa, cette explosion de poussières d’amidon a provoqué la mort de 43 personnes.

De façon indépendante, la Grande Bretagne et la France se sont intéressées réellement au phénomène, respectivement après la perte de 18 personnes dans un moulin en Ecosse en 1872 et de 6 personnes dans une usine française de teinture en 1878 [5].

Le développement de l'industrialisation a conduit à la production d'une grande diversité de matériaux combustibles et à une augmentation des capacités de stockage. Cette croissance, dépourvue de précautions particulières en terme de sécurité au travail, s'est logiquement doublée d'un accroissement de la fréquence des explosions de poussières à partir du 20^{ème} siècle. Cette tendance fut perceptible dans tous les pays industrialisés et l'examen des différentes statistiques liées aux causes, aux conséquences et aux types de poussières fut formateur.

La NFPA rapporte ainsi les données statistiques collectées sur 1123 explosions de poussières de tous types entre 1900 et 1956 [3].

Poussières	(%) nombre d'explosions	Nombre de morts	Nombre de blessés	Pertes financières (millions de dollars)
Bois	15	38	160	11,4
Produits alimentaires	51	409	1061	75,8
Métaux	7	108	198	3,2
Plastiques	5	44	121	3,7
Charbon	6	30	37	1,6
Papier	1	0	0	0,5
Autres	15	47	193	4,3
Total	100	676	1770	100,5

Tableau 2. Explosions de poussières aux Etats-Unis entre 1900 et 1956.

Le tableau 2 montre qu'à cette période, les explosions les plus fréquentes et les plus graves en effectifs cumulés, tant en terme de dommages humains que de pertes financières, sont dues aux produits alimentaires qui représentent plus de la moitié des explosions recensées.

L'examen des ratios nombre de morts ou de blessés par événement met en lumière la gravité des explosions de plastiques et de métaux. Il est alors remarquable que la nature du matériau pulvérulent influe largement sur la probabilité d'apparition et sur les effets d'une explosion de poussières.

Des statistiques américaines plus récentes réalisées par le CSB (Chemical Safety and Hazard Investigation Board) montrent qu'entre 1980 et 2005, on recense 197 accidents liés aux explosions de poussières [6]. Ces accidents sont la cause de 109 morts et de 592 blessés. Bien que les moyens d'information et de collecte de données ne soient guère comparables sur les deux périodes étudiées (1900-1956 et 1980-2005), un net infléchissement de ce risque (combinaison de la probabilité d'occurrence et de la gravité) est perceptible.

Tout comme aux Etats-Unis, les explosions de poussières ont été répertoriées et largement étudiées en Allemagne. Une étude statistique montre qu'il s'est produit 4000 explosions de poussières entre 1960 et 1972, ce qui correspond à une explosion par jour [2], [5]. En complément, 357 explosions ont été analysées entre 1965 et 1980 selon différents critères (figures 1,2 et 3) [4].

La figure 1 montre que près d'un tiers des explosions est dû aux poussières de bois alors que les poussières alimentaires y contribuent pour un quart. Aux Etats-Unis comme en Allemagne, ces deux types d'industries sont à l'origine du plus grand nombre d'explosion.

En ce qui concerne l'origine de accidents, un cinquième des explosions étudiées a eu lieu dans un silo ou dans une trémie (figure 2). De plus, les filtres et cyclones génèrent près de 14 % des explosions de poussières tout comme les broyeurs et moulins contre 15 % pour les sècheurs.

Quant aux sources d'ignition, les étincelles d'origine mécanique restent les plus répandues parmi les sources d'ignition connues. Les sources électrostatiques sont néanmoins très présentes dans le cas de matériaux plastiques.

En Grande Bretagne, 721 explosions de poussières ont été dénombrées entre 1958 et 1979 [7]. Ces explosions ont causé la mort de 34 personnes et 957 personnes ont été accidentées. De même, des analyses effectuées sur 303 explosions entre 1979 et 1988 ont montré qu'un tiers des explosions est dû au bois et un quart des explosions est dû aux produits agroalimentaires et produits pour l'alimentation animale [7] [8].

La fréquence des explosions de poussières en fonction du type d'installations indique que 20% des explosions se produisent dans les séparateurs (cyclones et filtres). Les appareils de broyage, les sécheurs, les silos et trémies y contribuent pour 37% [7] [8].

L'examen de la fréquence des explosions de poussières en fonction de la source d'inflammation fait apparaître que les étincelles d'origine mécanique (friction-impact et défaillance mécanique) constituent la source d'inflammation la plus fréquente, soit 25% [7] [8].

Ces résultats ressemblent fortement à ceux obtenus en Allemagne entre 1965 et 1980.

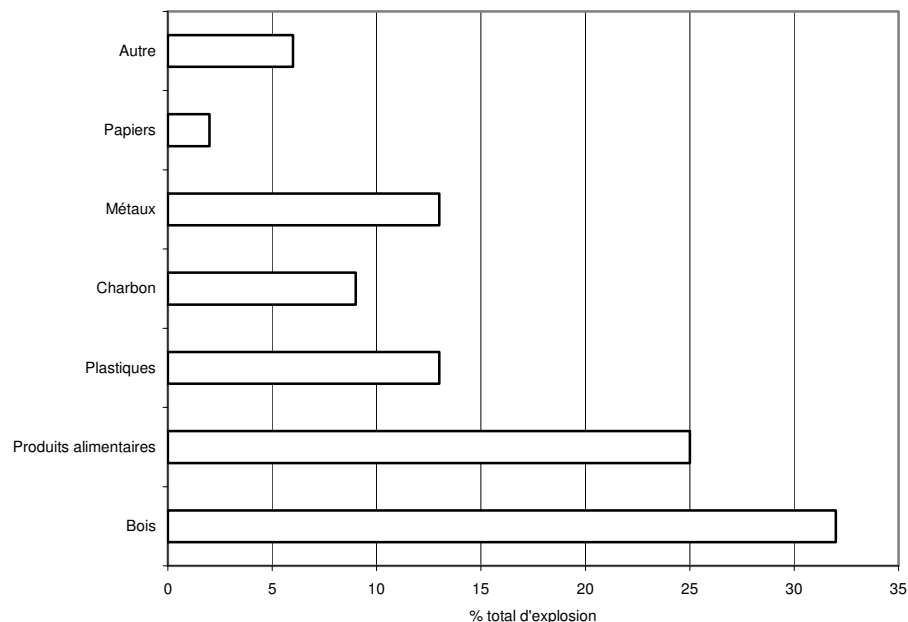


Figure 1. Fréquence des explosions de poussières selon la nature des matériaux pulvérulents - Allemagne (1965 -1980). [4]

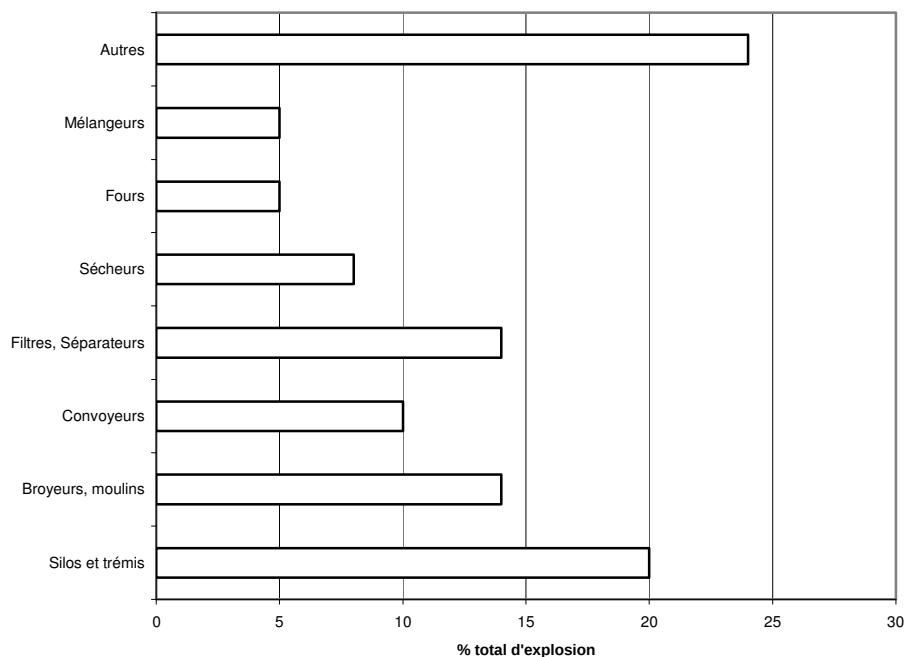


Figure 2. Fréquence des explosions de poussières en fonction du type d'installations poussières - Allemagne (1965 – 1980). [4]

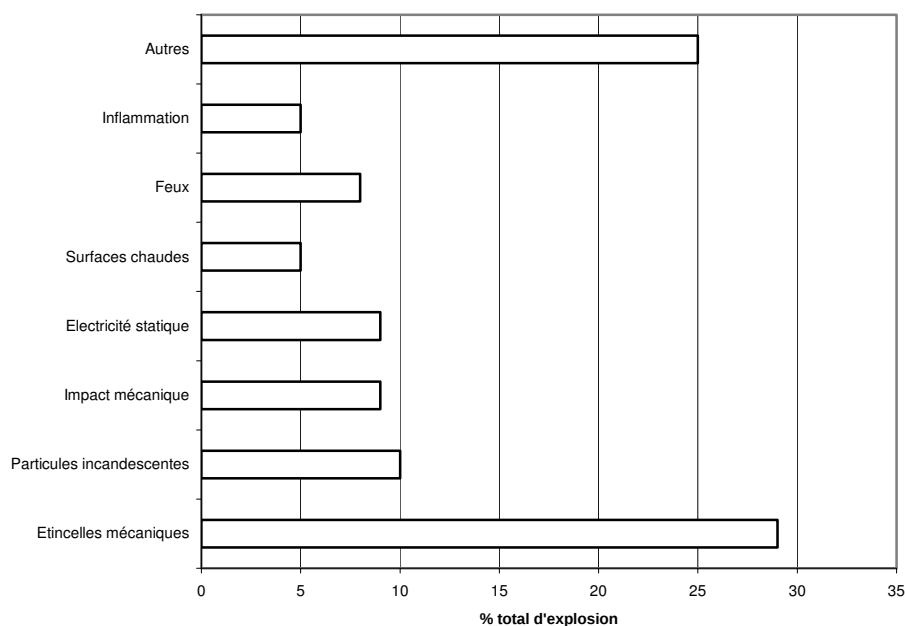


Figure 3. Fréquence des explosions de poussières en fonction de la source d'inflammation - Allemagne (1965 – 1980). [4]

L'institut japonais de recherche pour la sécurité industrielle (RIIS : Research Institute of Industrial Safety) a établi que 187 explosions de poussières ont eu lieu entre 1969 et 1973 dans les industries céréalières.

En France, le ministère de l'environnement a recensé sur la base de données ARIA du Bureau d'Analyses des Risques et Pollutions Industrielles (BARPI) [9], 110 explosions de différents

types de poussières entre 1980 et 2005. Elles sont la cause de plus de 41 morts et ont engendré des dégâts matériels qui sont supérieurs à 37 millions d'euros. Les explosions de produits alimentaires et de bois sont équivalentes en terme de fréquence et représentent plus de la moitié des explosions de poussières.

La plus importante explosion de poussières en France qui représente également la plus grande catastrophe minière en Europe est le coup de poussière qui s'est propagé le 10 mars 1906 sur plus de 110 km de galeries de la mine de charbon, aux alentours de Courrières. Cet accident fit officiellement 1099 morts sur près de 1800 mineurs descendus ce jour-là.

Ce retour d'expérience a permis de susciter une réelle prise de conscience des industriels et des autorités. Du point de vue de la recherche scientifique, l'organisation de congrès internationaux comme celui qui s'est tenu aux Etats-Unis en 1978 sur les explosions dans les élévateurs de céréales a été effective [5].

L'étude de ces statistiques a aussi permis de définir des axes de recherche prioritaires : influence de la nature des poussières, caractérisation des propriétés explosives des poudres, impact des sources d'inflammation, étude in situ ou modélisation des installations de stockages et de production...

II) LA NATURE DES EXPLOSIONS DE POUSSIÈRES

II-1) Définition d'une poussière

Plusieurs textes normatifs ou réglementaires proposent la définition d'une poussière. Nous retiendrons notamment la définition figurant dans le Code du Travail français sous-section 1: Aération - Assainissement (Article R232-5-1) et reprise également dans les notes documentaires de l'INRS [10-11] :

« est considérée comme "poussière" toute particule solide dont le diamètre aérodynamique est au plus égal à 100 micromètres ou dont la vitesse limite de chute, dans les conditions normales de température, est au plus égale à 0,25 mètre par seconde. »

Le "diamètre aérodynamique" d'une poussière est le diamètre d'une sphère de densité égale à l'unité ayant la même vitesse de chute dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative. »

Cette définition est relative à la notion de poussière dans le cadre de l'hygiène au travail. La relation entre la vitesse terminale de chute et la taille des particules peut être appréciée, en régime laminaire ($Re < 1$), par la loi de Stokes [12] :

$$v = \frac{r^2 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g}{9\mu} \quad \text{Equation (1)}$$

r : rayon de la particule considérée comme sphérique (m)
 ρ_s : masse volumique de la particule solide (kg.m^{-3})
 ρ_f : masse volumique du fluide (kg.m^{-3})
g : l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
 μ : viscosité du fluide (Pa.s)

En régime turbulent, la vitesse terminale de chute est obtenue à partir des lois de Van Allen et de Newton.

La définition d'une poussière du Code du Travail français est plus restrictive que celle de la NFPA qui définit une poussière comme tout matériau solide finement divisé susceptible de traverser un tamis de 420 μm de diamètre nominal de coupure [13].

II-2) Définition d'une explosion de poussière

Une explosion de poussières est une combustion très rapide de fines particules oxydables en suspension dans un mélange comburant (l'oxygène de l'air en général). Le schéma de l'hexagone des explosions (figure 4) est fréquemment proposé afin de synthétiser les conditions à réunir pour générer une explosion :

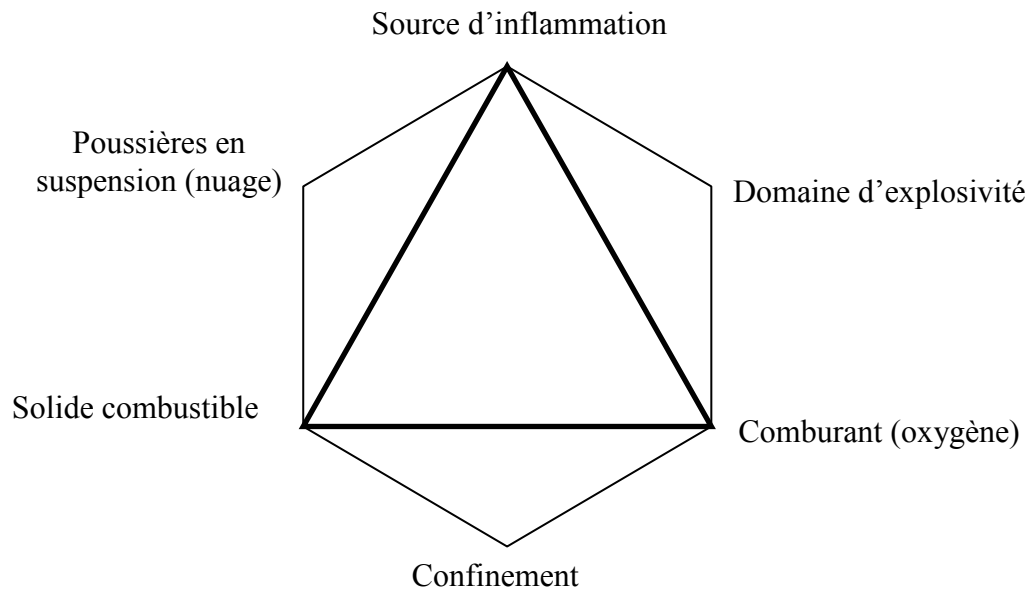


Figure 4. L'hexagone d'explosion de poussières

La réunion des conditions d'inflammation symbolisées par le triangle du feu est nécessaire mais non suffisante afin de conduire à une explosion de poussières : présence simultanée d'un solide pulvérulent combustible, d'un gaz comburant (l'oxygène en général) et d'une source d'inflammation. Trois conditions supplémentaires sont de plus indispensables à l'obtention d'une explosion. Le solide finement divisé doit être en suspension dans l'air, en formant un nuage de concentration adéquate (comprise dans le domaine d'explosivité) et plus ou moins homogène. Enfin, l'existence d'un confinement de l'ensemble semble constituer la dernière condition, générant une forte accentuation de la gravité de l'explosion. Toutefois, cette condition n'est pas toujours nécessaire pour obtenir une explosion de poussières, des explosions de poussières en milieu non confiné ayant été recensées. Il est donc désormais de plus en plus courant de parler de pentagone et non plus d'hexagone d'explosion.

La combinaison simultanée de ces cinq ou six conditions engendre des réactions exothermiques d'oxydation de surface prépondérante pour les poussières métalliques (aluminium, magnésium...) ou de pyrolyse avec émission de gaz souvent combustibles formant autour de chaque particule un mélange gazeux explosif qui s'enflamme pour les matières organiques (charbon, cellulose, polyéthylène...) [12]. Cette oxydation initiale des particules solides engendre une inflammation des zones de suspension immédiatement contiguës à la zone de combustion. La flamme se propage ainsi dans le nuage, précédée d'une onde de pression provoquée par l'expansion des gaz chauds formés par la combustion et entraînant ainsi les poussières du nuage.

II-3) Réactions mises en jeu

Une condition pour qu'il y ait une explosion est d'être en présence de poussières combustibles. Ces poussières combustibles se composent de :

- Composés organiques naturels (céréales, sucre, charbon etc.)
- Composés organiques synthétiques (plastiques, pigments, etc.)
- Métaux (aluminium, magnésium, etc.)

Les silicates, les sulfates, les carbonates et les phosphates n'engendreront pas d'explosion car ils sont déjà fortement oxydés. La réaction complète simplifiée d'une explosion de poussière à la stoechiométrie (sans détailler le mécanisme) est la suivante :

Combustible + oxygène (air) $\longrightarrow$ oxydes (métalliques) ou $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) + \text{Chaleur}$.

La chaleur de combustion de la poussière est un paramètre important car il permettra de quantifier l'énergie libérée lors de l'explosion. La comparaison du « potentiel explosif » des poussières nécessite de rapporter la chaleur de combustion par rapport au réactif limitant, qui est très souvent l'oxygène (Tableau 3).

Le tableau 3 montre, par exemple, que les températures de flamme atteintes lors d'une explosion d'aluminium seront plus importantes que dans le cadre d'une explosion de sucre.

Combustible	Produits	kJ/mol d'O ₂	Température de flamme (K) (n _{O2} = 0,1 mol)
Ca	CaO	1270	5600
Mg	MgO	1240	5500
Al	Al ₂ O ₃	1100	5100
Si	SiO ₂	830	4100
Cr	Cr ₂ O ₃	750	3900
Zn	ZnO	700	3700
Fe	Fe ₂ O ₃	530	3000
Cu	CuO	300	2000
Sucre	CO ₂ + H ₂ O	470	1700

Tableau 3. Chaleurs de combustion de divers composés par mole d'O₂ consommé [3].

Un autre paramètre important lors de l'explosion d'une poussière est la vitesse de libération de la chaleur qui dépend de la cinétique de combustion du matériau. Ce paramètre influera sur la propagation de la flamme et par conséquent sur l'onde de surpression.

III) LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UNE EXPLOSION DE POUSSIÈRES

Par convention, une explosion de poussière est souvent caractérisée par deux paramètres nommés « sensibilité ou inflammabilité » et « sévérité ou explosivité » (ou violence).

L'analyse des risques des procédés utilisant des poudres fait intervenir les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité de ces produits en vue du choix des mesures de prévention, protection et mitigation du système. Par exemple, le positionnement et l'utilisation d'appareils susceptibles de présenter des surfaces chaudes ou de créer des étincelles en atmosphères explosives (directives européennes ATEX 94/9/CE [14] et 1999/92/CE [15]) se fait à partir

des valeurs de la température minimale d'inflammation et de l'énergie minimale d'inflammation qui constituent l'inflammabilité du combustible.

III-1) La sensibilité d'une explosion de poussière

La sensibilité d'une explosion de poussière se compose de trois paramètres qui traduisent son aptitude à s'enflammer. Ces paramètres sont les suivants :

-la concentration minimale explosible (CME) : c'est la plus faible concentration en poussière pour laquelle le mélange air/poussière explose.

-la température minimale d'inflammation en nuage (TMI) : elle représente la plus faible température de la paroi interne d'un four à laquelle l'inflammation se produit dans l'air avec le nuage placé dans le four [16].

-l'énergie minimale d'inflammation (EMI) : c'est la plus basse énergie électrique capacitive permettant, par décharge, d'enflammer facilement un nuage de poussières combustible-air à pression atmosphérique et à température ambiante [17].

Un indice de sensibilité a été proposé par le bureau des mines des Etats-Unis en prenant le charbon de Pittsburgh comme référence [2].

$$I_{\text{Sens}} = \frac{(EMI \cdot TMI \cdot CME)_{\text{Charbon de Pittsburgh}}}{(EMI \cdot TMI \cdot CME)_{\text{Echantillon}}} \quad \text{Equation (2)}$$

III-2) La sévérité d'une explosion de poussière

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

- la déflagration, caractérisée par une onde de pression se déplaçant en avant du front de flamme à des vitesses de l'ordre de 10 m/s, en engendrant une surpression de l'ordre de 3 à 8 bars

- la détonation, pour laquelle le front de flamme est lié à une onde choc se propageant à une vitesse très élevée (> 1000 m/s) en engendrant une surpression de l'ordre de 20 à 30 bars. D'une façon générale, le régime des explosions de poussières est celui de la déflagration. Toutefois, dans le cas d'explosions initiées au sein de récipients allongés dont le rapport L/D est supérieur à 5 et de canalisations de liaison d'enceintes, le régime de détonation n'est pas à exclure [18].

III-2-1) La surpression maximale d'explosion

La pression développée par l'explosion d'un nuage de poussières dans une enceinte compacte fermée croît en fonction du temps jusqu'à une valeur maximale P_m (figure 5). Cette surpression, selon la nature des poussières et de certains facteurs (granulométrie, humidité...), varie de 3 à 8 bars environ - exceptionnellement jusqu'à 30 bars pour un régime de détonation.

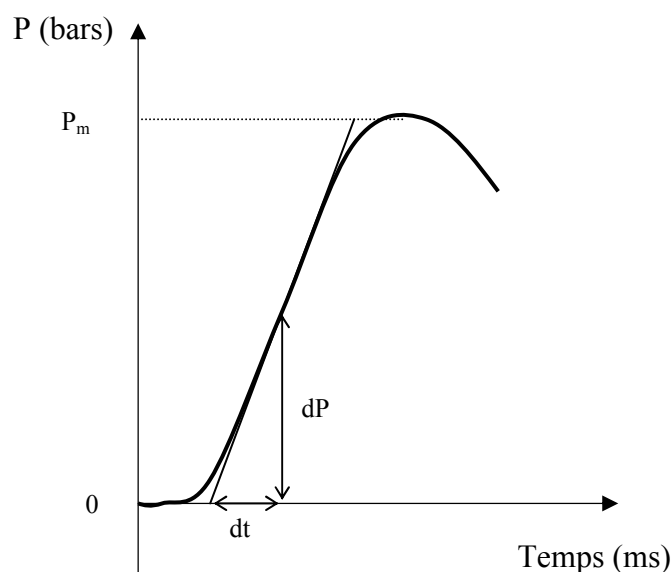


Figure 5. Variation de la pression de l'explosion en fonction du temps

III-2-2) La vitesse d'accroissement maximale de la pression

La vitesse d'accroissement de la pression (dP/dt) atteint une valeur maximale $(dP/dt)_m$ au cours de l'explosion (figure 5). Celle-ci peut varier, selon la nature de la poussière et les conditions opératoires, de quelques bars/s à plus de 2000 bars/s.

Les variations maximales de montée en pression, mesurées dans des conditions relatives identiques, permettent de classer les poussières en diverses catégories en vue de la protection des enceintes par des événements.

Dans une enceinte confinée, la vitesse maximale de montée en pression est fonction du volume selon la relation dite « loi cubique » (équation 3) :

$$K_{st} = (dP / dt)_{\max} V^{1/3} \quad \text{Equation (3)}$$

où K_{st} est une constante caractéristique de l'explosivité de la suspension de poussières.

Du fait de la grande diversité de poussières produites et manipulées dans l'industrie, celles-ci ont été classées selon le critère K_{st} et le dimensionnement des événements peut se faire uniquement à partir de ces classes [19].

Classe d'explosion de poussières	K_{st} (bar.m/s)	Caractéristique de l'explosion	Exemples
St 0	0	Pas d'explosion	Carbonate de calcium
St 1	1 à 200	Faible à moyenne	Charbon
St 2	201 à 300	Forte	Cellulose
St 3	> 300	Très forte	Aluminium

Tableau 4. Classes d'explosivité des poussières

Le bureau des mines des Etats-Unis a également proposé un indice de sévérité des explosions de poussières en utilisant comme référence le charbon de Pittsburgh, par combinaison de la pression maximale d'explosion $P_{\max}$ et de la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$:

$$I_{\text{Sev}} = \frac{(P_{\text{max}} \cdot dP/dt_{\text{max}})_{\text{Echantillon}}}{(P_{\text{max}} \cdot dP/dt_{\text{max}})_{\text{Charbon de Pittsburgh}}} \quad \text{Equation (4)}$$

Cet indice de sévérité permet un classement qualitatif de la violence des explosions de poussières.

III-3) L'indice d'explosion

L'indice d'explosion est défini comme le produit de l'indice de sensibilité et celui de sévérité [2]. Cet indice sert à définir le danger relatif d'une poudre, allant de faible à sévère :

$$I_{\text{Explosion}} = \frac{(EMI \cdot TMI \cdot CME)_{\text{Charbon de Pittsburgh}}}{(EMI \cdot TMI \cdot CME)_{\text{Echantillon}}} \cdot \frac{(P_{\text{max}} \cdot dP/dt_{\text{max}})_{\text{Echantillon}}}{(P_{\text{max}} \cdot dP/dt_{\text{max}})_{\text{Charbon de Pittsburgh}}} \quad \text{Equation (5)}$$

L'indice d'explosion permet de classer le danger relatif des différents matériaux.

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

Tableau 5. Danger relatif de l'explosion d'une poussière en fonction de l'indice d'explosion.

IV) PLAN D'ETUDE

Les données fournies au paragraphe I « Occurrence des explosions de poussières » montrent l'importance des risques potentiels liés aux explosions de poussière en raison de la fréquence et de la gravité élevées de ces événements. En France, il se produirait en moyenne une explosion par jour selon l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) [20].

L'étude de l'explosivité et de l'inflammabilité des poudres est donc primordiale pour la sécurité des procédés [21]. Cette étude mettra en exergue quelques paramètres importants tels que la distribution granulométrique et la concentration en poussières qui influent énormément sur les explosions des poussières.

Une attention toute particulière sera également portée sur des paramètres influents communément omis ou négligés. Il s'agit dans un premier temps de l'influence de l'eau qui peut se manifester de deux façons : soit de par la teneur en eau dans la poudre, soit de par l'humidité relative de l'atmosphère comburante. Le deuxième paramètre important que nous aborderons également est l'effet de la présence de vapeurs de solvants sur les explosions de poussières : ce sont les mélanges hybrides.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les différents matériaux utilisés (poudres et solvants) ainsi que les différents appareillages permettant la détermination de l'inflammabilité et de l'explosivité de ces matériaux. Nous aborderons également dans ce chapitre les méthodes utilisées en vue de l'étude des paramètres cinétiques de combustion des poussières. Ensuite, une part importante du travail de recherche sera exprimée lors du deuxième chapitre qui regroupera les principaux résultats quant à l'influence de la distribution granulométrique,

de la concentration et de l'humidité sur l'inflammabilité et l'explosivité des poussières. Le cas des mélanges hybrides sera également abordé dans ce chapitre.

Enfin, nous aborderons dans le dernier chapitre, la modélisation du phénomène d'explosion à partir de relations basées sur les bilans de matière et de chaleur. La détermination des caractéristiques d'explosivité d'une poudre (pression maximale et vitesse de montée en pression) requiert l'utilisation d'un matériel expérimental spécifique et coûteux (sphère de 20 litres ou d'1 m³). Prévoir l'explosivité d'une poudre à partir de la seule connaissance des paramètres cinétiques et de l'enthalpie de combustion sans avoir à recourir à l'expérience se révèle donc intéressant. Cette démarche est semblable à celle de la méthode CHETAH [22-23] (Chemical Thermodynamics and Energy Hazard Evaluation) qui permet d'évaluer a priori les risques dus à la réactivité de composés à partir de la seule connaissance de leurs formules chimiques. Notre démarche peut s'inscrire plus généralement dans la mouvance du projet européen REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) [24] qui devrait nécessiter la détermination de l'explosivité de milliers de poudres chimiques qui présenteront une production annuelle de plus de 10 tonnes. Dans le cadre de la modélisation, nous présenterons les résultats liés à l'étude de la combustion des poussières ainsi que le comportement thermique de la sphère de 20 litres qui conditionnera le bilan thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Morozzo, 1795, Account of a violent explosion in a flour warehouse in Turin. *The repertory of arts and manufactures*, 2 : 416-432.
- [2] Nagy J., Verakis H. C., 1983, *Development and Control of Dust Explosions*. Marcel Dekker, New York.
- [3] Eckhoff R. K., 2003, *Dust Explosions in the process industries (third edition)*. Gulf Professional Publishing.
- [4] Bartknecht W., 1989, *Dust explosions : Course, Prevention, Protection*. Springer - Verlag.
- [5] Field P., *Handbook of powder Technology*, volume 4 : Dust explosion, Elsevier Amsterdam-Oxford.
- [6] Chemical Safety and Hazard Investigation Board (CSB). Conférence du 22 Juin 2005, *Aluminium dust explosion*. Lemmerz International Investigation report N° 2004-01-I-IN, United States
- [7] Lunn G., 1992, *Dust Explosion : prevention and protection. Part 1- Venting* (second edition). Institution of Chemical Engineers UK.
- [8] Laurent A., 2003, *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*. TEC & DOC, Paris.
- [9] Base de données du ministère de l'écologie et du développement durable français (ARIA – BARPI).
- [10] Code du travail français, *sous-section I : Aération – Assainissement, Article R 232-5-1*.
- [11] INRS, 2003, *Emploi des matériaux pulvérulents*. Guide de la ventilation n°17 – ED 767.
- [12] Medard L., 1987, *Les explosifs occasionnels*. TEC & DOC, Paris.
- [13] NFPA 654, 2006, *Standard for prevention of fire and dust explosions from the manufacturing, processing and handling of combustible particulate solids*. National Fire Protection Association.
- [14] Directive ATEX n° 94/9/CE – 23 Mars 1994, *Journal officiel des communautés européennes*, L 100/1.
- [15] Directive ATEX n° 99/92/CE – 16 Décembre 1999, *Journal officiel des communautés européennes*, L 23/57.
- [16] CEI. Norme internationale 1241-2-1: *Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles-partie 2 : méthodes d'essai – section 1 : méthodes de détermination de la température minimale d'inflammation de la poussière*. Commission Electrotechnique Internationale, Genève, première édition, 1994a.
- [17] CEI. Norme internationale 1241-2-3: *Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles - partie 2 : méthodes d'essai – section 3 : méthodes de détermination de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges air/poussières*. Commission Electrotechnique Internationale, Genève, première édition, 1994b.
- [18] Proust C., 1996, Dust explosions in pipes : a review. *J. Loss Prev. Process Industries*, 9 (4) : 267-277.
- [19] Siwek R., 1980, Experimental methods for the determination of explosion characteristics of combustible dusts. *Loss Prevention Bulletin*, 3 (12) : 839-850.
- [20] Petit J. M., 2006, *Les mélanges explosifs-Partie 2 : poussières combustibles*. Brochure INRS ED 944 1-59.
- [21] Dastidar A. G., Nalda-Reyes B., Dahn J., 2005, Evaluation of dust and hybrid mixture explosion potential in process plants. *Process Safety Progress*, 24 (4) : 294-298.
- [22] Saraf S. R., Rogers W. J., Mannan M. S., 2003, Prediction of reactive hazards based on molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3) : 15-29.

- [23] Shanley E. S, Melhem G. A., 2000, A review and critique of ASTM CHETAH 4th edition, version 7.2. *J. Loss Prev. Process Industries*, 13 (1) : 67-68.
- [24] Commission des communautés européennes, 2001, *Stratégie pour la future politique dans le domaine des substances chimiques*, Livre blanc COM (2001) 88.

Chapitre I : Matériels et Méthodes

INTRODUCTION

Dans le cadre de ce travail de recherche concernant l'explosivité de matériaux pulvérulents, nous avons été amenés à utiliser plusieurs appareils d'analyse et de mesure. De ces appareils et de la méthode scientifique qui régira notre étude dépendent la qualité et la fiabilité des résultats qui seront interprétés. Ce chapitre sera présenté en suivant pas à pas la démarche scientifique qui a prévalu tout au long de cette étude.

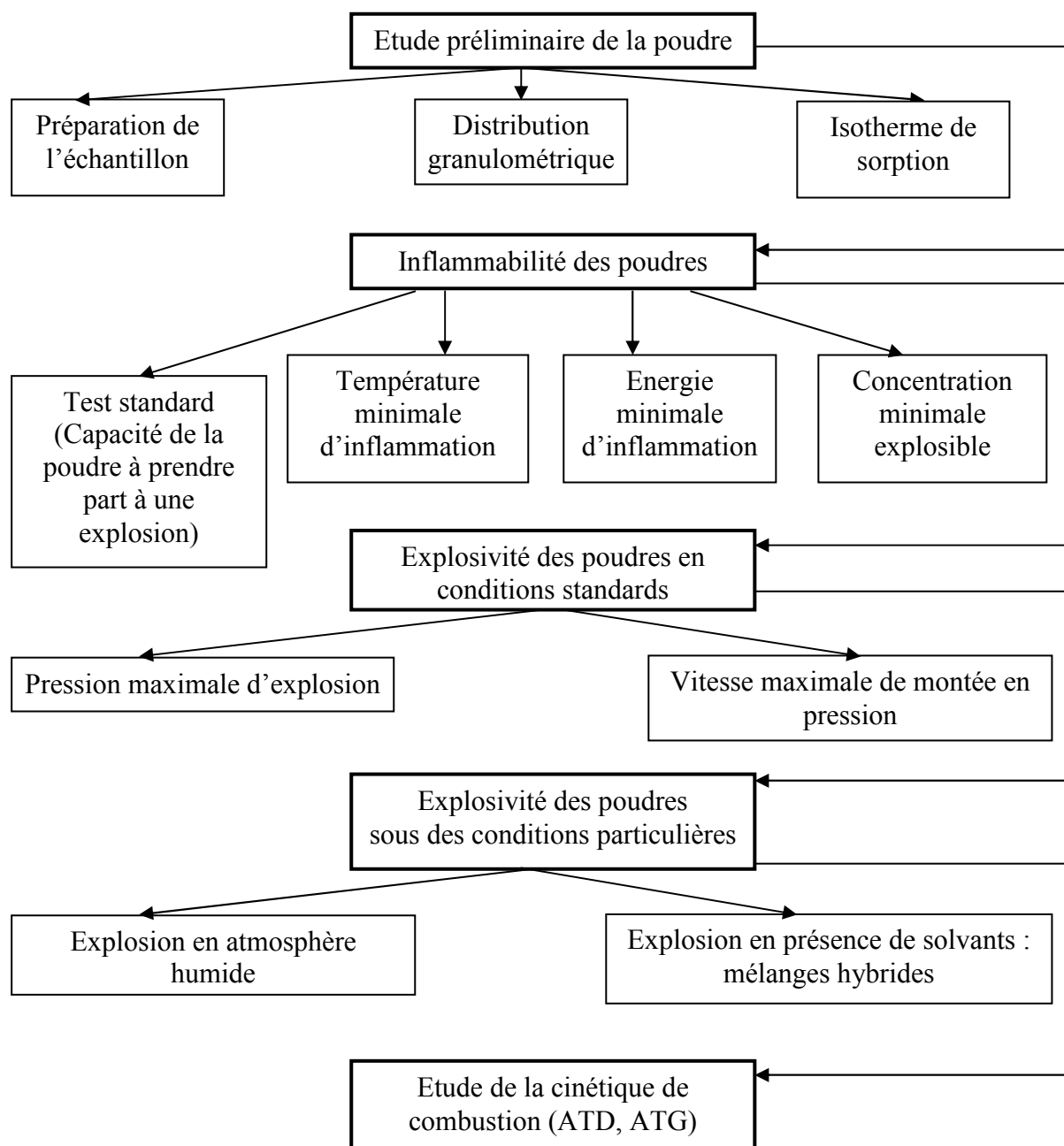


Figure I-1. Démarche scientifique appliquée durant notre étude

Dans un premier temps, nous présenterons les produits (poudres et solvants) qui ont été choisis, ainsi que les raisons de ces choix dans le contexte de notre étude. Nous passerons ensuite en revue l'ensemble des appareillages qui nous ont permis de mener à bien nos travaux en suivant le parcours de la figure 1. Enfin, une partie sera tout particulièrement consacrée à la détermination des paramètres cinétiques de combustion des poudres.

Les expériences que nous avons réalisées durant nos travaux étaient potentiellement dangereuses pour l'opérateur et les personnes présentes dans le laboratoire. En effet, les risques d'inhalation des poudres ou des solvants (cités plus loin dans ce chapitre) et de transfert cutané étaient réels. Pour la sécurité et la santé de l'opérateur et des autres membres du laboratoire, nous nous sommes imposés des conditions strictes d'hygiène au travail. Ces conditions concernent aussi bien des protections collectives (ventilation, propreté du lieu de travail, boîte à gants...) qu'individuelles. L'utilisation de masques à poussières ou à solvant ainsi que celle de gants et de lunettes de protection a été systématique. Lorsque la taille des particules était inférieure au micromètre et pour des produits irritants ou nocifs, l'emploi d'un heaume en surpression était utilisé. Les pesées de nos échantillons ont été effectuées sous hotte ou se faisaient, le cas échéant, à l'intérieur d'une boîte à gants. Le nettoyage de l'appareillage a été fait au moyen d'un aspirateur HEPA/ULPA (CRX 1000-Gédo) afin de capter le maximum de particules et d'éviter une remise en suspension de celles-ci dans l'atmosphère ambiante. Toutes ces mesures de protection individuelles viennent renforcer les mesures collectives mise en place au sein du laboratoire (système de ventilation, barrières d'isolement de l'appareillage, mis à la terre des appareils, fiche de sécurité).

I) POUDRES ET SOLVANTS UTILISES

Plusieurs poudres et solvants ont fait l'objet de notre étude. Les poudres ont été choisies dans le but d'essayer de couvrir tous les types de matériau et également d'aborder une large gamme de comportements, autant au niveau de l'inflammabilité que de l'explosivité des poudres. Nous nous sommes aussi bien intéressés à des métaux qu'à des produits organiques (naturels comme synthétiques). Ces matériaux ont été également étudiés en raison de leur grande fréquence d'utilisation dans l'industrie. Les solvants utilisés sont des solvants usuels qui sont susceptibles de former un mélange hybride au cours de différents procédés industriels faisant intervenir des pulvérulents.

I-1) Les poudres utilisées

Les poudres seront présentées sous forme de fiche-produit avec leurs principales caractéristiques (annexe 1). Les différents matériaux que nous avons étudiés sont récapitulés dans le tableau I-1.

I-2) Les solvants utilisés

Dans le cadre des explosions de mélanges hybrides poussières-solvants nous avons utilisé les solvants suivants : l'acétone, le toluène, l'éthanol et l'éther diisopropylique. Ces solvants furent choisis pour leur usage courant dans l'industrie notamment dans le procédé de fabrication de certains produits pulvérulents. L'eau a également été utilisée pour l'étude de l'influence de l'humidité.

Les principales caractéristiques de ces solvants sont présentées dans le tableau I-2. Ces caractéristiques proviennent essentiellement des fiches de sécurité et de la littérature, en ce qui concerne la pression de vapeur saturante [1-5]

Produits	Granulométrie (Mastersizer –Malvern)	Observations et commentaires
Aluminium CAS : 7429-90-5	Quatre échantillons fournis tels quels ($d_{10} = 3$; $d_{50} = 7$; $d_{90} = 13$) μm ($d_{10} = 5$; $d_{50} = 11$; $d_{90} = 21$) μm ($d_{10} = 12$; $d_{50} = 27$; $d_{90} = 52$) μm ($d_{10} = 13$; $d_{50} = 42$; $d_{90} = 109$) μm	- au contact de l'eau libre des gaz extrêmement inflammables - les particules sont ellipsoïdales et ont une surface assez lisse - éviter le contact avec la peau et les yeux - masques adaptés, lunettes de protection et gants.
Sucre glace CAS : 57-50-1	Quatre échantillons obtenus par tamisage ($d_{10} = 7$; $d_{50} = 22$; $d_{90} = 41$) μm ($d_{10} = 3$; $d_{50} = 25$; $d_{90} = 52$) μm ($d_{10} = 17$; $d_{50} = 45$; $d_{90} = 76$) μm ($d_{10} = 34$; $d_{50} = 80$; $d_{90} = 137$) μm	- surface des particules assez lisse -masques, gants et lunettes de protection recommandés.
Polypropylène CAS : 9003-07-0	($d_{10} = 524$; $d_{50} = 695$; $d_{90} = 911$) μm	- particules volumineuses, suspension non assimilable à une poussière [6-8] - masques, gants et lunettes de protection.
Polyéthylène CAS : 9002-88-4	Trois échantillons obtenus par tamisage ($d_{10} = 34$; $d_{50} = 136$; $d_{90} = 249$) μm ($d_{10} = 91$; $d_{50} = 195$; $d_{90} = 328$) μm ($d_{10} = 214$; $d_{50} = 309$; $d_{90} = 433$) μm	- matériau hydrophobe - masques, gants et lunettes de protection.
Polystyrène CAS : 9003-53-6	($d_{10} = 168$; $d_{50} = 392$; $d_{90} = 647$) μm .	- matériau hydrophobe - masques, gants et lunettes de protection.
Noir de carbone CAS : 1333-86-4	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 9$; $d_{90} = 64$) μm	- difficile à enflammer et non réactif à l'humidité - sous forme d'agglomérats - irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau - masques, gants et lunettes de protection.
Caprolactame CAS : 105-60-2	$d_{\text{moyen}} = 20 \mu\text{m}$ (estimé au microscope optique)	-point de fusion bas (69,2 °C) -nocif par inhalation et par injection, irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. - masques, gants et lunettes de protection.
Dioxyde de titane CAS : 13463-67-7	($d_{10} = 0,7$; $d_{50} = 1,6$; $d_{90} = 3$) μm (limite du Mastersizer = 0,02 μm)	- poudre nanométrique (forte probabilité d'agglomération liée aux forces interfaciales) - masques, gants et lunettes de protection.
Stéarate de magnésium CAS : 557-04-0	$d_{\text{moyen}} = 5 \mu\text{m}$ (estimé au microscope électronique à balayage)	- excipient et lubrifiant pharmaceutique - irritant pour les yeux et pour la peau - masques, gants et lunettes de protection.

Niacine CAS : 59-67-6	($d_{10} = 12$; $d_{50} = 27$; $d_{90} = 124$) μm ($d_{10} = 12$; $d_{50} = 26$; $d_{90} = 104$) μm ($d_{10} = 12$; $d_{50} = 27$; $d_{90} = 120$) μm ($d_{10} = 11$; $d_{50} = 25$; $d_{90} = 72$) μm	- produit utilisé pour l'homologation de certains appareils de sécurité - irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. - masques, gants et lunettes de protection.
Antibiotique	$d_{\text{moyen}} = 50 \mu\text{m}$ (estimé au microscope électronique à balayage)	- utilisé pour l'étude des mélanges hybrides - risques de lésions oculaires graves et très toxiques pour les organismes aquatiques. - porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/ du visage et éviter le rejet dans l'environnement.

Tableau I-1. Récapitulatif des différentes poudres utilisées.

	Eau	Ethanol	Acétone	Toluène	Ether diisopropylique
N° CAS		64-17-5	67-64-1	108-88-3	108-20-3
Masse Molaire (g.mol^{-1})	18,02	46,07	58,08	92,14	102,18
Masse volumique (kg.m^{-3})	1000	789	789,9	867	725,7
$T_{\text{éb}}$ ($^{\circ}\text{C}$) ($P = 1 \text{ atm}$)	100	78,5	56,1	110,6	69
P^{sat} (bar)	$\text{Log}(P) = A - B / (T(K) + C)$ [1-5]				
Domaine de validité (K)	273 – 303	273 – 352	259 – 507	273 – 298	297 – 340
A	5,40221	5,37229	4,42448	4,23679	3,96649
B	1838,675	1670,409	1312,253	1426,448	1135,034
C	-31,737	-40,191	-32,445	-45,957	-54,92
LIE (%vol)	-	3,3	2,6	1,27	1,4
LSE (%vol)	-	19	12,8	7	7,9

Tableau I-2. Quelques propriétés physiques des solvants utilisés

II) ETUDE PRELIMINAIRE DE LA POUDRE

L'étude préliminaire d'une poudre se résume essentiellement à l'étude de sa granulométrie et de la préparation des échantillons. En effet, les conditions opératoires dans lesquelles nous travaillons doivent être parfaitement maîtrisées et les caractéristiques de nos poudres parfaitement connues. Nous verrons ultérieurement (chapitre 2) qu'une incertitude de quelques pourcents sur des paramètres tels que l'humidité relative, le diamètre moyen en volume ou la teneur en composés volatils peut faire varier grandement nos résultats et que l'absence de ces informations rend ces mêmes données difficilement exploitables.

II-1) Etude granulométrique des poudres

La caractérisation granulométrique des poudres constitue une étape importante de notre démarche. Elle est effectuée grâce à un granulomètre laser : le Mastersizer 2000S de Malvern Instruments. Selon le fournisseur, la gamme d'utilisation de cet appareil serait comprise entre 0,02 et 2000 μm . Le principe de cet appareil est basé sur l'analyse des franges de diffraction de la lumière en assimilant les particules à des sphères. Cet appareil présente deux difficultés majeures. La première est liée à l'exploitation des résultats qui est tributaire du rapport signal sur bruit et qui dépend également de la taille des particules à mesurer. L'exploitation des résultats du Malvern se fait selon deux théories de diffraction de la lumière : la théorie de Mie et la théorie de Fraunhofer [9-11]. L'utilisation de la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules à analyser et du milieu de mesure. La théorie de Fraunhofer est une approximation de celle de Mie et ne dépend que de la longueur d'onde de la lumière incidente ainsi que de l'angle de diffraction de la particule. Cette théorie (Fraunhofer) est applicable uniquement pour des particules ayant un diamètre supérieur à 30 à 40 μm (norme ISO 13320 [12]).

La seconde difficulté d'utilisation de cet appareil est de trouver un liquide dispersant compatible avec l'appareillage qui disperse la poudre sans la dissoudre (exemple : utilisation de l'éthanol pour les poudres d'aluminium).

Cet appareil permet la détermination de la distribution granulométrique en volume des différents échantillons de poudre et aux différents diamètres caractéristiques de cette distribution, notamment :

- le diamètre moyen en surface $d_{3,2}$ (ce paramètre est lié à la surface spécifique du matériau)
- le diamètre moyen en masse $d_{4,3}$
- le diamètre caractéristique d_{10} , 10 % de la distribution a un diamètre inférieur ou égal à d_{10}
- le diamètre médian d_{50} , 50 % de la distribution a un diamètre inférieur ou égal à d_{50}
- le diamètre caractéristique d_{90} , 90 % de la distribution a un diamètre inférieur ou égal à d_{90} .

Nous avons choisi de présenter, dans le texte, nos différents échantillons de poudres par le triplet (d_{10} ; d_{50} ; d_{90}). Mais les interprétations liées à la taille des particules se fera en considérant toute la distribution granulométrique. En effet, ne choisir qu'un diamètre médian caractéristique occulterait la spécificité de la dispersion granulométrique et tendrait à penser qu'il s'agit d'une répartition quasi-monodisperse. De plus, la connaissance du d_{10} et du $d_{3,2}$ dans le cadre de notre étude sur l'explosivité des poudres nous semble essentiel, étant donné la sensibilité à l'inflammation des fines particules et les réactions mises en jeu à la surface des particules.

La surface spécifique de la poudre est aussi déterminée par cet appareil. Un exemple de résultat fourni par le granulomètre Malvern est donné sur la figure I-2.

L'étude de l'influence de la granulométrie d'une poudre nécessite de diviser celle-ci en plusieurs lots granulométriques, excepté lorsqu'elle nous est fournie en différents échantillons monodisperses. Cette séparation est effectuée à l'aide d'une tamiseuse à vibration de type Otagon 200 fabriqué par Euromatest. Les tamis utilisés, présentent une monture et une toile en acier inoxydable. Ils sont fabriqués par la société Saulas.

Une fois les lots constitués, la distribution granulométrique de chacun est déterminée à l'aide du Mastersizer. Toutes les fiches granulométriques de nos produits sont rassemblées dans l'annexe 2.

Les différentes courbes des figures I-3 (a,b et c) présentent les distributions granulométriques (sous forme de fréquences cumulées) en volume de nos échantillons. Ce type de distribution granulométrique permet la comparaison de deux échantillons de même nature entre eux. Cependant la proportion des fines particules est masquée par la pondération attribuée aux grosses particules (1 particule de 10 μm a le même poids que 1000 particules de 1 μm). La distribution granulométrique en nombre est la mieux adaptée pour la visualisation des fines particules. La figure I-3d montre que l'on a un décalage de la distribution vers les diamètres les plus petits lorsqu'on passe d'une distribution en volume à une distribution en nombre. [$d_{10,v} = 12$; $d_{50,v} = 28$; $d_{90,v} = 52$] μm tandis que [$d_{10,n} = 1$; $d_{50,n} = 3$; $d_{90,n} = 13$] μm . Par conséquent, le lecteur devra garder en mémoire que même si les distributions granulométriques sont en volume (mesure du Mastersizer), la proportion en nombre de petites particules est plus importante qu'il n'y paraît.



MASTERSIZER

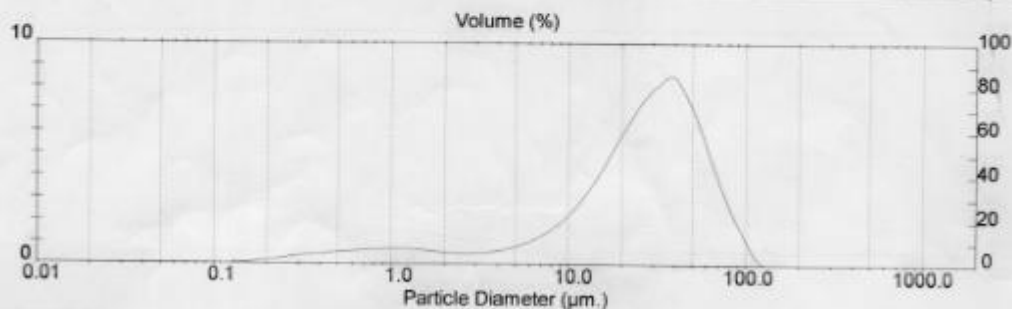
Result: Analysis Report

Sample Details
Sample ID: sucre glace Run Number: 3 Measured: Wed 23 Mar 2005 09:23
Sample File: TRAORE1 Record Number: 11 Analysed: Thu 24 Mar 2005 10:31
Sample Path: C:\SIZERS\FICHIER\MALVERN\ Result Source: Analysed
Sample Notes: avant dispersion - 45-63 µm

System Details
Range Lens: 300RF mm Beam Length: 2.40 mm Sampler: MS1 Obscuration: 19.9 %
Presentation: 3_SUC [Particle R.I. = (1.5400, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.4000] Residual: 1.289 %
Analysis Model: Polydisperse
Modifications: None

Result Statistics
Distribution Type: Volume Concentration = 0.0272 %Vol Density = 1.000 g/cub.cm Specific S.A. = 1.2425 sq. m/g
Mean Diameters: D (v, 0.1) = 3.09 µm D (v, 0.5) = 27.50 µm D (v, 0.9) = 61.62 µm
D [4, 3] = 30.94 µm D [3, 2] = 4.83 µm Span = 2.129E+00 Uniformity = 6.386E-01

Size Low (µm)	In %	Size High (µm)	Under%	Size Low (µm)	In %	Size High (µm)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	1.34	7.72	15.16
0.06	0.00	0.07	0.01	7.72	1.69	9.00	16.85
0.07	0.01	0.08	0.01	9.00	2.14	10.48	18.99
0.08	0.01	0.09	0.02	10.48	2.72	12.21	21.71
0.09	0.02	0.11	0.04	12.21	3.42	14.22	25.13
0.11	0.03	0.13	0.08	14.22	4.25	16.57	29.39
0.13	0.05	0.15	0.13	16.57	5.17	19.31	34.56
0.15	0.09	0.17	0.21	19.31	6.11	22.49	40.66
0.17	0.14	0.20	0.35	22.49	6.97	26.20	47.64
0.20	0.21	0.23	0.56	26.20	7.68	30.53	55.32
0.23	0.29	0.27	0.84	30.53	8.19	35.56	63.51
0.27	0.36	0.31	1.21	35.56	8.53	41.43	72.04
0.31	0.42	0.36	1.63	41.43	7.88	48.27	79.92
0.36	0.47	0.42	2.09	48.27	6.74	56.23	86.65
0.42	0.52	0.49	2.61	56.23	5.28	65.51	91.94
0.49	0.57	0.58	3.18	65.51	3.77	76.32	95.71
0.58	0.61	0.67	3.78	76.32	2.44	88.91	98.16
0.67	0.66	0.78	4.44	88.91	1.43	103.58	99.59
0.78	0.68	0.91	5.12	103.58	0.41	120.67	100.00
0.91	0.70	1.06	5.82	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	0.70	1.24	6.53	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	0.69	1.44	7.22	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	0.64	1.68	7.86	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	0.58	1.95	8.44	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	0.54	2.28	8.98	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	0.51	2.65	9.49	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	0.51	3.09	10.00	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	0.54	3.60	10.54	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	0.61	4.19	11.16	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	0.72	4.88	11.87	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	0.87	5.69	12.74	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	1.07	6.63	13.82	754.23	0.00	878.67	100.00



Malvern Instruments S.A.
Orsay, France
Tel +[33] 01 69 35 18 06 Fax +[33] 01 60 19 13 26

Mastersizer S long bed Ver. 2.18
Serial Number:

p. 3
24 Mar 05 10:31

Figure I-2. Distribution granulométrique d'un échantillon de sucre déterminée à l'aide du Mastersizer 2000S (dispersant = éthanol).

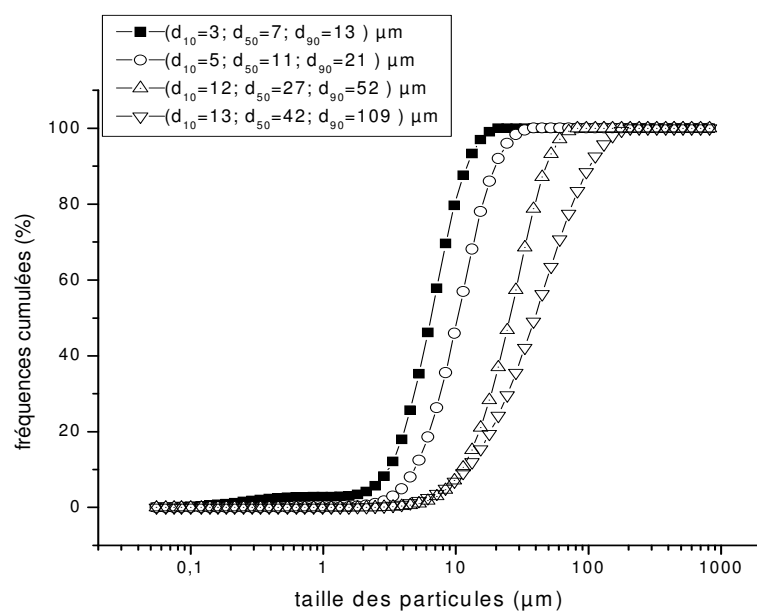


Figure I-3a. Fréquences cumulées de divers échantillons d'aluminium - Mastersizer

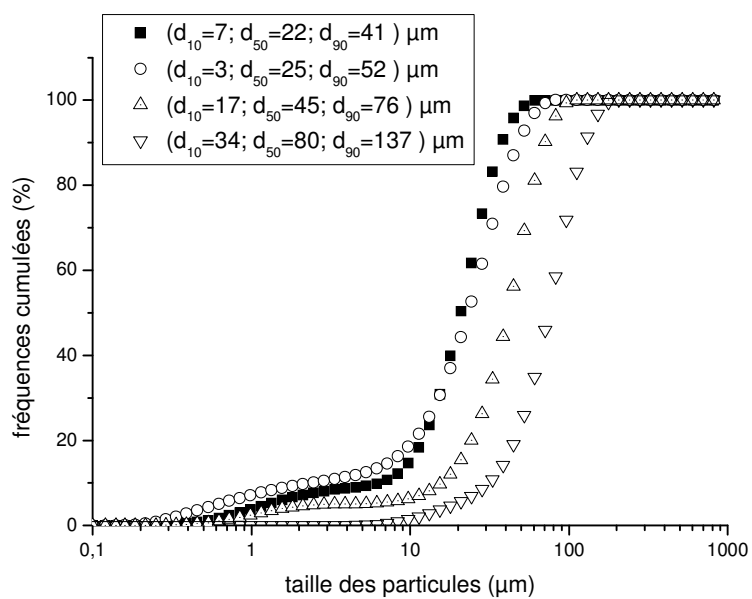


Figure I-3b. Fréquences cumulées de divers échantillons du sucre glace - Mastersizer

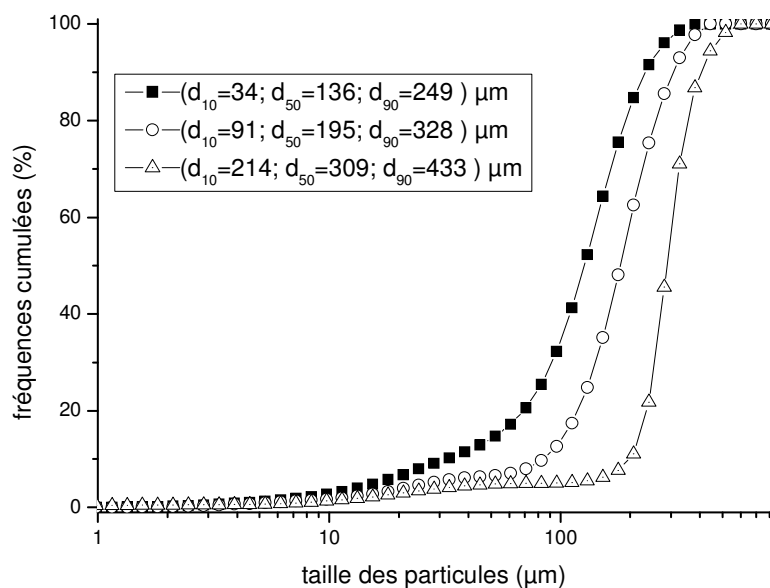


Figure I-3c. Fréquences cumulées de divers échantillons de polyéthylène- Mastersizer

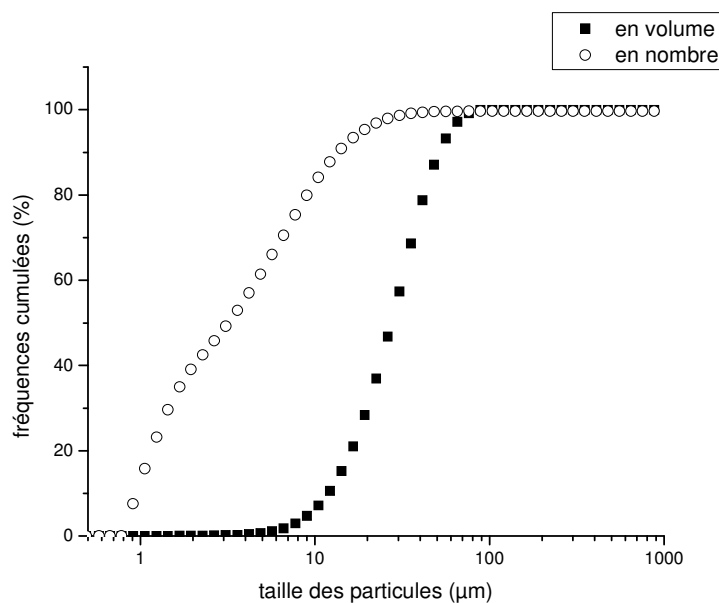


Figure I-3d. Fréquences cumulées en volume et en nombre d'un même échantillon d'aluminium.

En complément du Mastersizer, nous visualisons nos échantillons au microscope électronique à balayage (T330A de Synergie 4). Cette technique permet d'estimer la taille des particules, mais surtout de voir leur forme et leur état de surface (aspérités et porosité). La figure I-4 montre, à titre d'exemple, les images recueillies au microscope électronique à balayage sur un échantillon de polyéthylène.

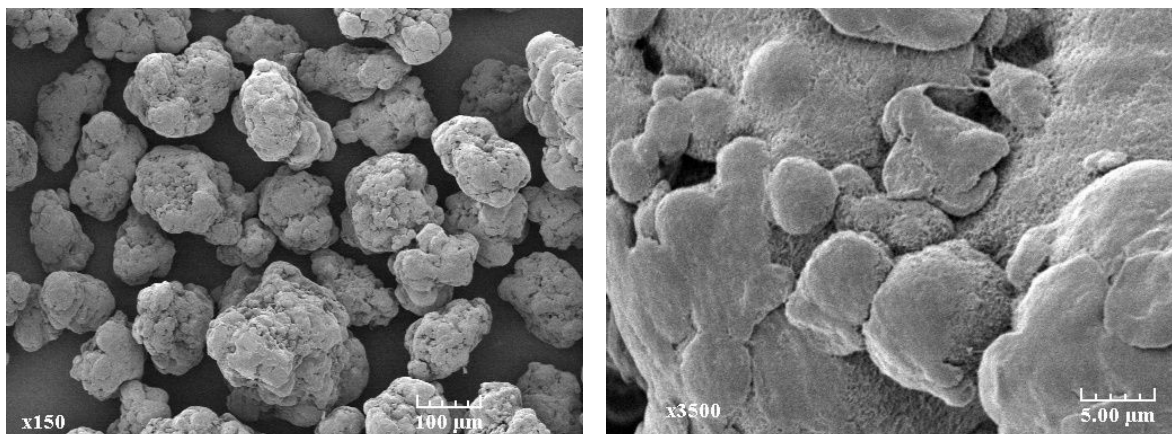


Figure I-4. Observation au microscope électronique à balayage de particules de polyéthylène.

II-2) Caractérisation de l'humidité des poudres

L'humidité relative (HR) de l'air ambiant est un paramètre qui peut influencer sur le caractère explosif des poussières. De cette humidité relative et du temps de contact entre l'atmosphère et les particules dépendra la teneur en eau dans la poudre. Il est donc primordial de bien contrôler ce paramètre.

Les molécules d'eau contenues dans l'air ambiant peuvent être adsorbées par les particules solides. A partir d'un certain temps, un équilibre est atteint entre les molécules d'eau contenues dans la poudre et les molécules d'eau présentes dans l'air. Ainsi à chaque taux d'humidité relative de l'air ambiant correspondra une teneur en eau dans la poudre, si tant est que l'équilibre est atteint pour des conditions fixes de température et de pression (dans ce cas l'humidité relative à l'équilibre HRE, correspond à l'activité de l'eau a_w). La microbalance de sorption (Sartorius 4201) à suspension électromagnétique (figure I-5) a été utilisée pour déterminer les isothermes de sorption qui relie la teneur en eau dans les poudres en fonction de son activité à température constante (figure I-6).

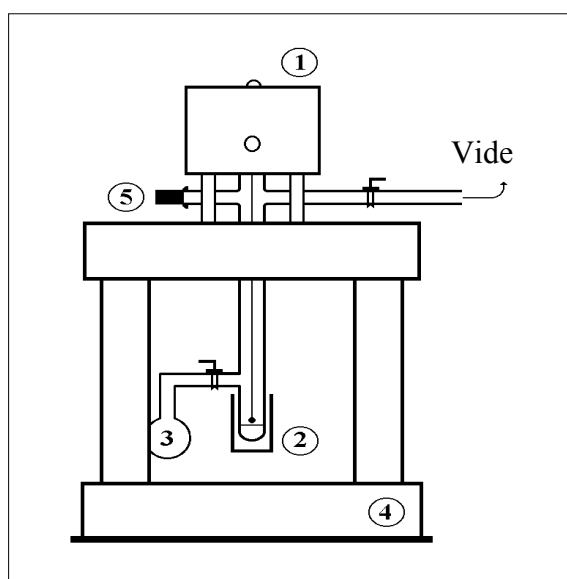


Figure I-5. Représentation schématique de la microbalance de sorption.

1. Microbalance ; 2. Chambre de sorption ; 3. Source de vapeur ; 4. Table horizontale en béton armé ; 5. Jauge de pression

Elle permet aussi d'avoir accès aux coefficients de diffusion de la vapeur d'eau dans la poudre. La microbalance a une précision de 0,02 mg pour une mesure de masse n'excédant pas 100 mg. Un diagramme schématisé de l'appareil est présenté en figure I-5. Les températures du générateur de vapeur d'eau, de la chambre de sorption et de la chambre électromagnétique sont contrôlées séparément [13].

La fiabilité de notre balance est régulièrement testée à l'aide d'une poudre standard, la cellulose microcristalline.

La détermination de l'humidité relative de l'air est systématiquement effectuée grâce à un thermo-hygromètre électronique une précision de 1 % HR et de 0,5 °C, lors de chaque campagne de mesures.

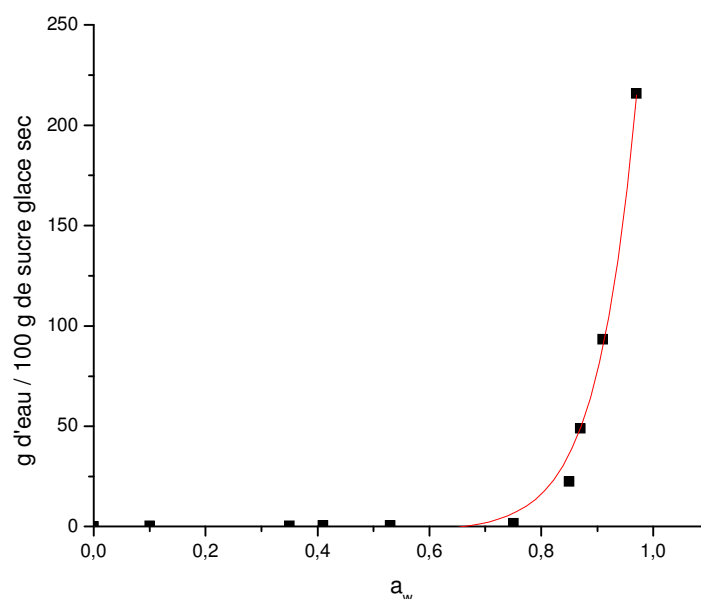


Figure I-6a. Isotherme de sorption d'une vapeur d'eau pure à 25 °C du sucre glace ($d_{50} = 22 \mu m$)

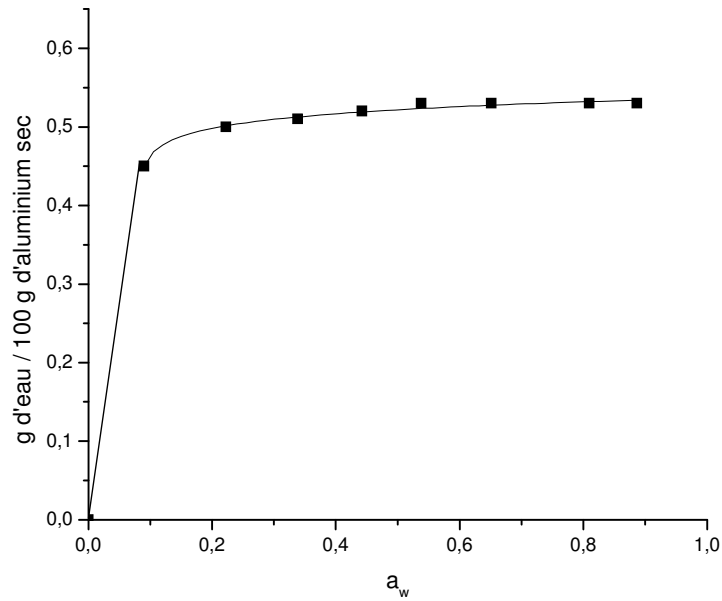


Figure I-6b. Isotherme de sorption d'une vapeur d'eau pure à 25 °C de l'aluminium ($d_{50} = 7\mu m$)

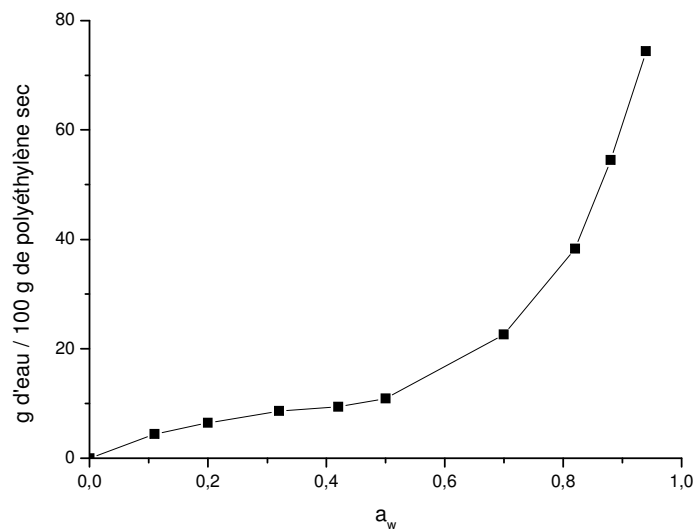


Figure I-6c. Isotherme de sorption d'une vapeur d'eau pure à 25 °C du polyéthylène ($d_{50} = 136\mu m$)

II-3) Préparation des échantillons

Les poudres doivent être parfaitement homogénéisées avant l'échantillonnage afin que chaque échantillon soit représentatif de la poudre initiale et qu'aucun phénomène de ségrégation ne vienne fausser les mesures. De plus, les manipulations de nos poudres doivent se faire dans une boîte à gants pour, d'une part, éviter toute contamination des échantillons et, d'autre part, pour la sécurité des opérateurs. Selon les appareils utilisés et les normes, nos échantillons doivent respecter une certaine gamme granulométrique [14-16]. Tous les paramètres

opératoires (données granulométriques, humidité relative, température ambiante, masse de l'échantillon) sont systématiquement notés.

Deux voies de conditionnement des échantillons, développées ci-dessous, ont été adoptées en fonction des diverses influences à mettre en exergue.

II-3-1) Le séchage des produits

Les échantillons de poudre sont séchés à l'étuve à pression atmosphérique à 75 °C [14-15]. Sous vide, le séchage se fait à 50 °C sauf contre-indication [14-15]. Il faut s'assurer que les températures de fusion des poudres sont bien au-delà de cette température et qu'aucune réorganisation ou dégradation irréversible de la structure de nos poudres, notamment cristalline, ne s'effectue sur cette plage. Auquel cas, les températures de séchage seront adaptées.

II-3-2) L'activité de l'eau du matériau

Le contrôle précis de l'activité de l'eau des échantillons a été effectué à l'aide d'une boîte à gants. Les échantillons de poussières sont placés à l'intérieur de celle-ci en présence d'une source de vapeur dans le cas d'une élévation désirée de l'humidité ou sous balayage d'azote ou d'air sec en présence de cristaux hydrophiles (gels de silice) dans le cas contraire. Un thermo-hygromètre numérique nous indique l'humidité ambiante de l'atmosphère de la boîte à gants. Une fois l'humidité souhaitée atteinte, la source de vapeur ou le balayage sont supprimés afin de laisser l'équilibre s'établir. Durant cette phase, l'humidité à l'intérieur de la boîte à gants est contrôlée et ne varie pas car celle-ci est étanche.

III) ETUDE DE L'INFLAMMABILITE DE LA POUDRE

La première chose à regarder avant l'étude de l'inflammabilité d'une poudre est d'obtenir une estimation qualitative de sa capacité à prendre part à une explosion. Nous pouvons ainsi classer les poudres en deux groupes :

- Groupe A : les poudres capables de s'enflammer et de propager une flamme
- Groupe B : les poudres ne propageant pas une flamme

Cette classification est effectuée à partir d'un test standard dont le plus accepté est celui du tube vertical. La source d'ignition est une étincelle électrique produite par un transformateur haute tension de 10 kV (0,024 A) entre deux électrodes espacées de 0,5 cm. Le mode opératoire est le même que celui du tube de Hartmann modifié décrit plus loin (§ III-2).

L'inflammabilité d'une poudre quant à elle, peut se définir comme étant son aptitude à s'enflammer plus ou moins facilement. Cette inflammabilité se traduit au travers de trois caractéristiques importantes [17] qui sont :

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

La détermination de ces paramètres nécessite différents appareillages que nous allons présenter dans les paragraphes suivants. Les lecteurs intéressés par l'historique de la

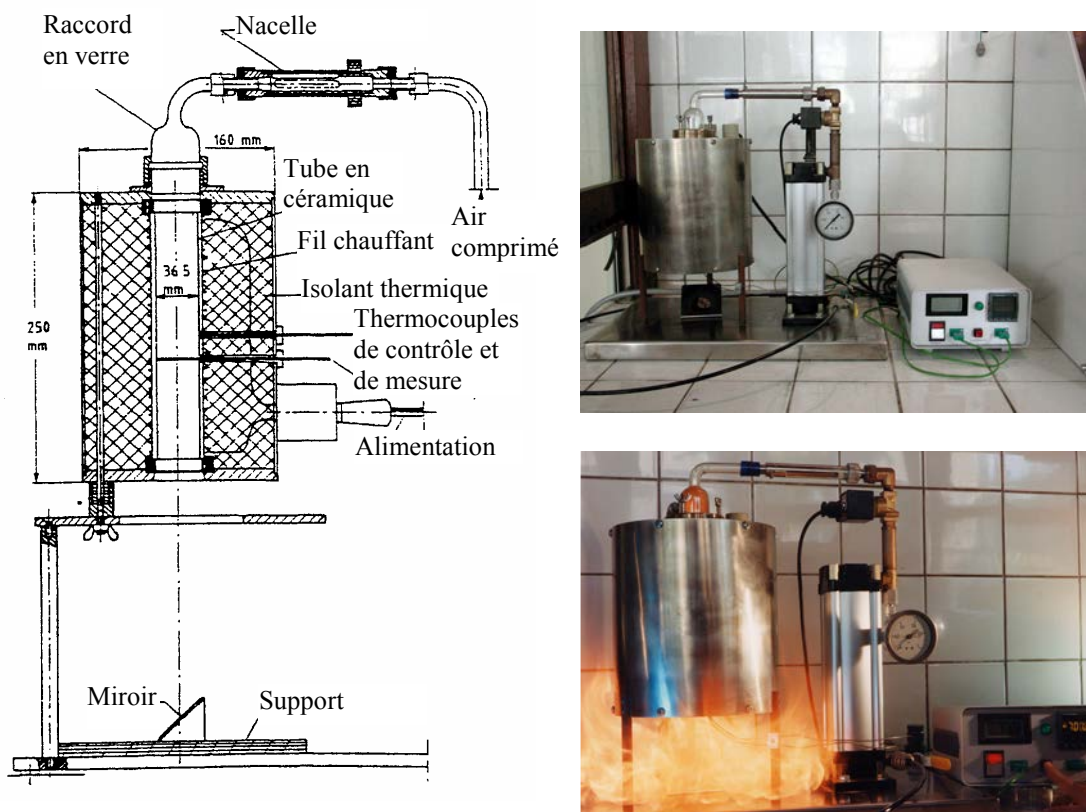
confection et de l'évolution des appareils de mesure se référeront à l'annexe 3. Seuls leurs caractéristiques techniques, leurs modes de fonctionnement et les méthodes employées seront précisés ci-après.

III-1) Détermination de la température minimale d'inflammation en nuage (TMI)

L'augmentation de la température d'un mélange poussière combustible-air revient à accroître son énergie. Il est donc concevable qu'il existe une valeur de la température pour laquelle la réaction de combustion s'amorce spontanément en produisant un phénomène dit d'auto inflammation. La TMI est donc définie comme étant la plus faible température d'une surface chaude au contact de laquelle un nuage de poussières combustibles s'enflamme spontanément [18]. Il existe deux types de fours normalisés permettant de déterminer la TMI : le four vertical Godbert-Greenwald que nous avons utilisé lors de nos expériences et le four horizontal BAM du nom de l'institut allemand qui l'a développé : BundesAnstalt für Materialforschung und Prüfung.

III-1-1) Le four Godbert-Greenwald

Le four Goldbert-Greenwald commercialisé par Chilworth Technology comprend un tube vertical en silice, chauffé électriquement (figure I-7).



*Figure I-7. Schéma et photos du four Goldbert-Greenwald.
A droite : inflammation d'un nuage de sucre glace à 700°C.*

La partie haute du four est reliée à la nacelle contenant la poussière au moyen d'un raccord en verre. La poussière est dispersée dans le four après ouverture d'une électrovanne qui permet la décharge d'air comprimé à partir d'un réservoir. La base du tube est ouverte et débouche à

l'atmosphère. Le four est monté sur un support permettant d'observer facilement la partie basse du four à l'aide d'un miroir incliné.

Les thermocouples utilisés ont été étalonnés sur la gamme [20°C – 1000°C], sur une base linéaire afin de garantir les mesures de températures au-dessus de 500°C à $\pm 1\%$ et les mesures en dessous de 300°C à $\pm 3\%$.

Selon la norme internationale CEI 1241-2-1 de 1994 [14] qui conseille l'utilisation de ce four, la détermination expérimentale de la température minimale d'inflammation est réalisée en augmentant la température du four par paliers successifs de 50°C jusqu'à obtenir l'inflammation, puis en réduisant la température du four par paliers de 20°C jusqu'à ne plus obtenir d'inflammation sur dix essais consécutifs à une masse de poudre donnée et pour un temps de passage fixé. La température du premier test est fixée à 500°C. L'apparition de particules rougeoyantes n'est pas considérée comme une inflammation. Le procédé défini précédemment est appliqué pour d'autres concentrations et à différents temps passage (ce paramètre est lié à la pression de dispersion). Généralement, la masse varie de 0,01 à 1 g et la pression entre 0,02 et 0,5 bar. La température minimale d'inflammation est la valeur minimale obtenue après variation de ces trois paramètres. Cette valeur ainsi obtenue est corrigée par une diminution de 20°C pour les températures du four supérieures à 300°C et par une diminution de 10°C pour les températures du four inférieures ou égales à 300°C. Cette diminution correspond à une marge de sécurité pour une exploitation au sein d'une atmosphère explosible.

III-1-2) Le four BAM (BundesAnstalt für Materialsforschung und -prüfung)

Le four BAM est un tube horizontal en acier résistant aux hautes températures, chauffé électriquement. Il contient une plaque de test verticale en forme de tasse dont la température est mesurée par un thermocouple. L'échantillon de poussière est projeté contre la plaque de test en utilisant une poire en caoutchouc.

Le four BAM est chauffé jusqu'à une température maximale approximative de 600°C ($\pm 5\%$). La température du four est diminuée par intervalles de 50°C. Cette opération est répétée jusqu'à l'absence d'inflammation. Le four est alors réchauffé jusqu'à la température supérieure la plus proche. Le test est répété, de nouveau en abaissant la température par intervalles de 10°C jusqu'à ce qu'aucune inflammation ne soit observée aux trois derniers tests (pas de flamme, ni de réaction audible). L'apparition de particules de poussières rougeoyantes seules ou une inflammation cinq secondes après le déclenchement du test sont ignorées [19].

III-1-3) Comparaison four BundesAnstalt für Materialsprüfung, four Godbert-Greenwald

Nos mesures ont été effectuées avec le four Godbert-Greenwald selon la norme précédemment citée. Nos résultats seront comparés dans le chapitre 2 à ceux de la littérature dont certains ont été déterminés avec le four BAM. Il serait donc intéressant de comparer les deux appareillages et de trouver une relation entre les TMI déterminées dans les deux fours.

La principale différence des deux fours repose sur leur forme. Le four Godbert-Greenwald est vertical tandis que le four BAM est horizontal. La sédimentation des particules peut donc se produire dans le four BAM. De plus, la chaleur est transférée par radiation et par convection sur une surface plus grande que celle du four Godbert-Greenwald. Des particules de poussières sédimentées sont recueillies sur les parois du tube et peuvent former des gaz qui sont à l'origine de l'inflammation. Ce scénario est reconnaissable par un délai d'inflammation assez important. Pour cette raison, les températures minimales d'inflammation déterminées par le four BAM sont souvent inférieures à celle obtenues par le four Godbert-Greenwald.

Siwek et Cesana [20] proposent la relation empirique suivante obtenue à partir d'expériences effectuées avec plus de cent poussières différentes (figure I-8):

$$TMI(BAM) = 10 + 0,9.TMI(Godbert Greenwald) \quad \text{Températures en } ^\circ\text{C} \quad \text{Equation (1)}$$

De plus, la reproductibilité et la répétabilité des résultats sont moindres dans le four BAM que dans le four Godbert-Greenwald. En effet le contrôle de la pression de dispersion se fait manuellement à l'aide d'une poire dans le four BAM tandis que la pression est parfaitement contrôlée à l'aide d'un manomètre dans le four Godbert-Greenwald, ce qui modifie notablement le temps de chauffe.

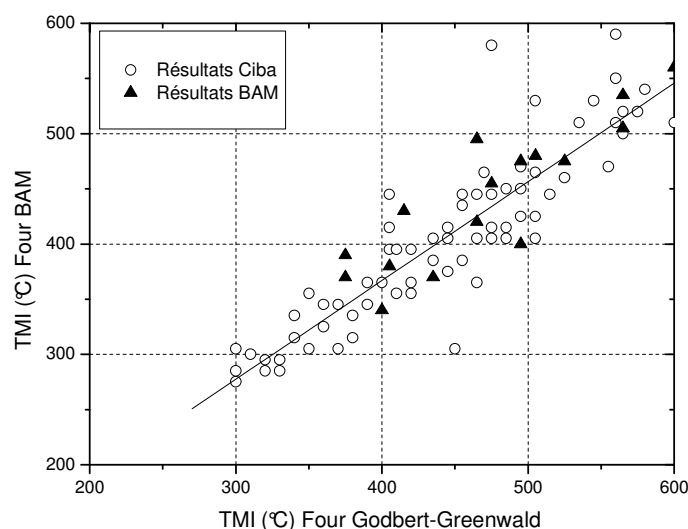


Figure I-8. Comparaison des températures minimales d'inflammation en nuage obtenues avec les fours Godbert-Greenwald et BAM pour plus de cent échantillons [20].

III-2) Détermination de l'Energie Minimale d'Inflammation (EMI)

L'énergie minimale d'inflammation (notée EMI) est la plus basse énergie électrique capacitive permettant, par décharge, d'enflammer facilement un nuage de poussières combustible-air à pression atmosphérique et à température ambiante [21]. Cette énergie est notamment déterminée grâce à un tube de Hartmann modifié. L'appareil dont nous disposons est commercialisé sous l'appellation « Mike 3 » par Adolf Kühner AG.

III-2-1) Description du Mike 3

Le Mike 3 comprend un tube de Pyrex de 1,2 litres. Ce tube est posé sur un réceptacle sur lequel on dispose la quantité de poudre souhaitée autour d'une buse de dispersion (figure I-9). La poudre est dispersée par un jet d'air comprimé via l'ouverture d'une électrovanne. Elle est ensuite enflammée après un délai d'inflammation qui caractérise la dispersion de la poussière dans le tube. L'énergie d'inflammation de la poussière est due à une décharge capacitive entre deux électrodes. Ces électrodes, généralement constituées d'acier inox, de laiton, de cuivre ou de tungstène, ont un diamètre de $2 \pm 0,5$ mm et présentent une extrémité arrondie pour éviter les effets corona (ou effets « couronne ») qui peuvent apparaître avec des électrodes pointues et conduiront à des valeurs erronées de l'énergie de l'étincelle. La distance entre les deux

électrodes doit être au minimum de 4 mm. Les électrodes sont connectées à un circuit de décharge comportant une inductance de 1 à 2 mH, une résistance de circuit inférieure à 5 Ohms et un condensateur. L'appareillage comporte plusieurs condensateurs et selon l'énergie d'inflammation souhaitée, le choix du condensateur se fait automatiquement. La décharge aux électrodes est d'énergie variable de 1 à 1000 mJ par valeurs discrètes de 1, 3, 10, 30, 100, 300 et 1000 mJ.

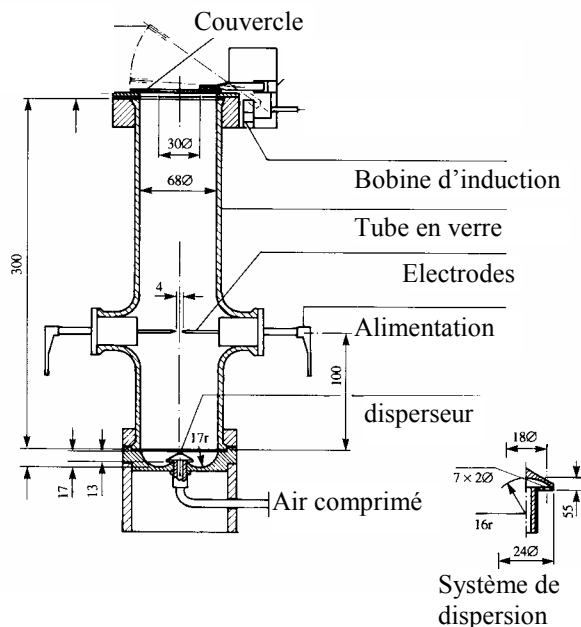


Figure I-9. Schéma et photographie du tube de Hartmann modifié.

III-2-2) Principe de mesure

Le principe de la mesure de l'énergie minimale d'inflammation (EMI) d'un nuage de poussières combustibles consiste à faire jaillir une étincelle électrique entre deux électrodes au sein du nuage de poussières mis en suspension par une impulsion pneumatique d'air de pression variable et à examiner l'occurrence ou non d'une inflammation du nuage dans un volume donné. La série de tests débute avec une masse de 900 mg de produit et une énergie de 100 mJ avec un délai d'inflammation de 120 ms [15]. S'il se produit une inflammation, on baisse l'énergie jusqu'à ne plus obtenir d'inflammation pour 20 tests consécutifs. S'il ne se produit pas d'inflammation pour dix tests consécutifs, l'énergie est augmentée jusqu'à obtenir une inflammation. L'énergie E_2 est la plus faible énergie ayant produite une inflammation et E_1 , la plus forte énergie ne produisant pas d'inflammation. A l'énergie E_2 on fait varier la masse autour de 900 mg. Il en est fait de même pour l'énergie E_1 pour les concentrations ayant donné une inflammation à E_2 . Si une inflammation a lieu pour une masse autre que 900 mg à E_1 alors E_1 devient E_2 et l'énergie électrique est réduite jusqu'à ce qu'aucune inflammation ne se produise. Cette procédure doit être répétée pour d'autres délais d'inflammation autour de 120 ms (90 et 150 ms).

Selon la norme internationale CEI 1241-2-3, 1994, l'énergie d'inflammation est comprise entre la plus forte énergie à laquelle l'inflammation ne se poursuit pas lors d'au moins 20 essais successifs et la plus faible énergie à laquelle l'inflammation se produit au cours de 20 essais successifs [15].

Ces valeurs d'EMI sont des énergies statistiques (E_s) qui sont reliées aux énergies E_1 , E_2 et à leurs probabilités d'occurrence par la formule suivante :

$$E_s = 10^{\left(\log E_2 - I_{[E_2]} \cdot \frac{(\log E_2 - \log E_1)}{(NI+I)_{[E_2]} + 1} \right)} \quad \text{Equation (2)}$$

Avec $I_{[E_2]}$: nombre de tests avec ignition à l'énergie E_2 .
 $(NI+I)_{[E_2]}$: nombre total de tests à l'énergie E_2 (5 concentrations au minimum).

Le tableau suivant est donné à titre d'exemple :

Masse de poudre (mg) \ Energies (mJ)	300	600	900	1200	1500
$E_2 = 30$	NI	I	I	I	NI
$E_1 = 10$	-	NI	NI	NI	-

Tableau I-3. Exemple de calcul de E_s . I = inflammation de la poussière, NI = non inflammation de la poussières après 10 essais.

D'après les données précédentes : $I_{[E_2]} = 3$; $(NI+I)_{[E_2]} = 5$
ce qui conduit à l'énergie minimale statistique suivante :

$$E_s = 10^{\left(\log 30 - 3 \cdot \frac{(\log 30 - \log 10)}{(2+3)+1} \right)} = 17 \text{ mJ}$$

Notre tube Hartmann modifié a été certifié lors du test CaRo (Calibration Round Robin) 2005 géré par la société Kühner AG (voir certification de la sphère de 20 litres au paragraphe « Etude de l'explosivité des poudres ») qui consiste à comparer les valeurs d'EMI d'un même produit déterminées par plusieurs appareils dans un peu moins d'une cinquantaine de laboratoires de part le monde.

III-3) Détermination de la concentration minimale explosible (CME)

La concentration minimale explosible, notée CME, correspond à la plus faible concentration en poussières explosibles dans l'air au-dessous de laquelle l'explosion ne se produit pas par manque de combustible. Cette concentration peut notamment être déterminée à l'aide de deux appareils : un tube de Hartmann modifié ou une sphère d'explosion normalisée (cf partie IV-1). Seule la sphère d'explosion a été utilisée dans le cadre de notre étude. Cette caractéristique dépend énormément de l'énergie d'inflammation et ne pourra être déterminée dans le tube de Hartmann modifié que si l'EMI de la poudre est inférieure à 1 joule. Expérimentalement la précision sur ce paramètre nécessitera des pas de concentrations restreints de l'ordre de 10 g.m^{-3} .

La mesure dans la sphère se fait selon les normes internationales ISO Method 6184/1 [22] ou ASTM E1515 [23].

La série débute avec une concentration multiple de 10 g.m^{-3} , puis continue avec une augmentation systématique de la concentration jusqu'à ce qu'une inflammation des particules soit observée. Nous considérons qu'il y a inflammation lorsque la surpression dans la sphère est supérieure ou égale à 0,4 bar. La concentration est ensuite baissée par incrément de 10 g.m^{-3} jusqu'à ce qu'aucune ignition ne soit observée sur trois tests consécutifs.

Pour les concentrations au-delà de 100 g.m^{-3} , un incrément de 20 g.m^{-3} est toléré, ainsi qu'un incrément de 50 g.m^{-3} pour les concentrations supérieures à 200 g.m^{-3} .

La CME est définie comme étant la plus forte concentration à laquelle aucune inflammation n'est observée après trois tests consécutifs.

IV) DETERMINATION DE L'EXPLOSIVITE DES POUDRES

L'explosivité d'une poudre traduit la puissance et la propagation de cette puissance au cours de son explosion. Cette explosivité ou sévérité ou violence de l'explosion comprend deux paramètres qui sont :

- le maximum des surpressions recensées au cours des explosions ($P_{\max}$)
- la vitesse maximale de montée en pression ($dP/dt_{\max}$)

Ces deux paramètres furent déterminés à l'aide de la sphère d'explosion de 20 litres commercialisée par la société Kühner AG. Pour information, l'historique de la confection et de l'évolution des appareils de mesure se trouve en annexe 3.

IV-1) Description de la sphère de 20 litres

La sphère de 1 m^3 est l'appareil référencé dans la norme internationale ISO Method 6184/1 [22] pour la détermination des caractéristiques explosibles d'une poussière. Les tests menés sur cet appareil peuvent être très coûteux du fait de la quantité de produit utilisée. De plus, le volume de cet appareil (1 m^3) ne facilite pas son installation. Des recherches menées par Siwek ont montré qu'une sphère de 20 litres représente le volume minimal en vue d'obtenir des pressions maximales et des vitesses maximales de montée en pression d'explosion en accord avec celles de la sphère de 1 m^3 , en utilisant un système de dispersion de la poussière approprié [24].

L'appareillage est constitué d'une chambre sphérique (figure I-10), construite en acier inoxydable, comportant une double enveloppe qui permet, par circulation d'un fluide caloporteur, d'évacuer l'énergie libérée durant les explosions. Une masse connue de la poussière testée est introduite dans un réservoir d'une capacité de 0,6 litre, pressurisable à l'air sous une pression de 20 bars et relié à la chambre d'explosion. La poussière est mise en suspension dans la sphère par la commande d'une électrovanne à ouverture rapide permettant sa dispersion par un jet d'air comprimé. La source d'inflammation, placée au centre de la sphère, est constituée de deux allumeurs pyrotechniques, dont la combustion libère une énergie totale de 10 kJ (Fr. Sobbe GmbH). Ces allumeurs se composent en masse de 40 % de zirconium, 30 % de nitrate de baryum et de 30 % de peroxyde de baryum. L'inflammation est provoquée après un délai d'inflammation spécifié de 60 ms, qu'il est possible d'associer qualitativement au degré de turbulence du nuage au moment de l'inflammation. Cette valeur est le compromis trouvé par Siwek [25] afin que les résultats de la sphère de 20 litres et de 1 m^3 concordent.

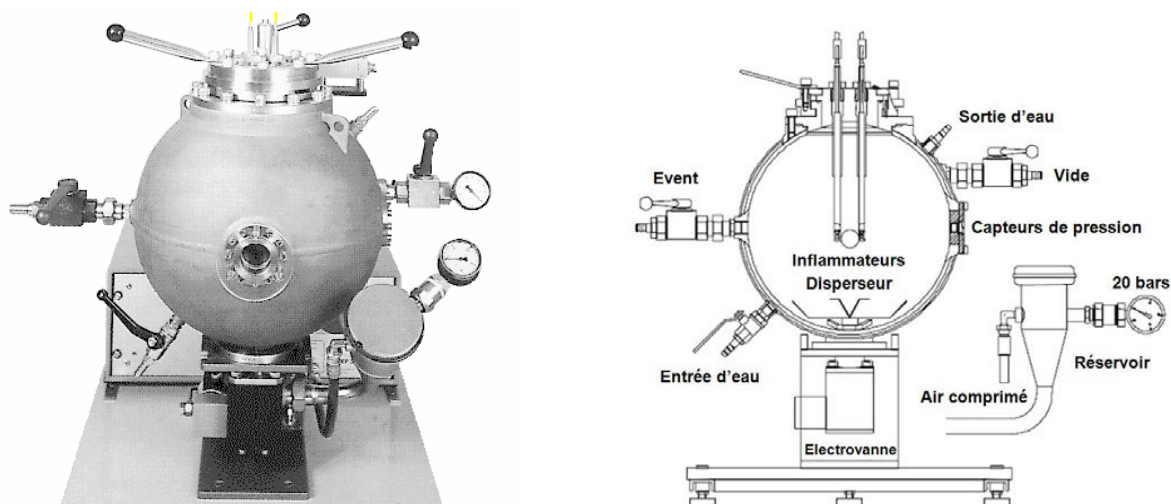


Figure I-10. Photographie et schéma de la sphère de 20 litres.

Deux capteurs de pression piézoélectriques (± 10 mbar) reliés à un système d'acquisition de données permettent d'obtenir les enregistrements de l'évolution de la pression interne relative au sein de la sphère en fonction du temps. Le temps d'acquisition des capteurs est de 0,2 ms sur une gamme de 0 à 250 bars.

La sphère est reliée à une unité de contrôle KSEP 310 et à un système de contrôle et de mesure KSEP 332 commercialisés par Adolf Kühner AG. Le pilotage, l'acquisition et le traitement des données s'effectuent à l'aide d'un ordinateur et du logiciel KSEP 20/332 version 6.0 f de Adolf Kühner AG.

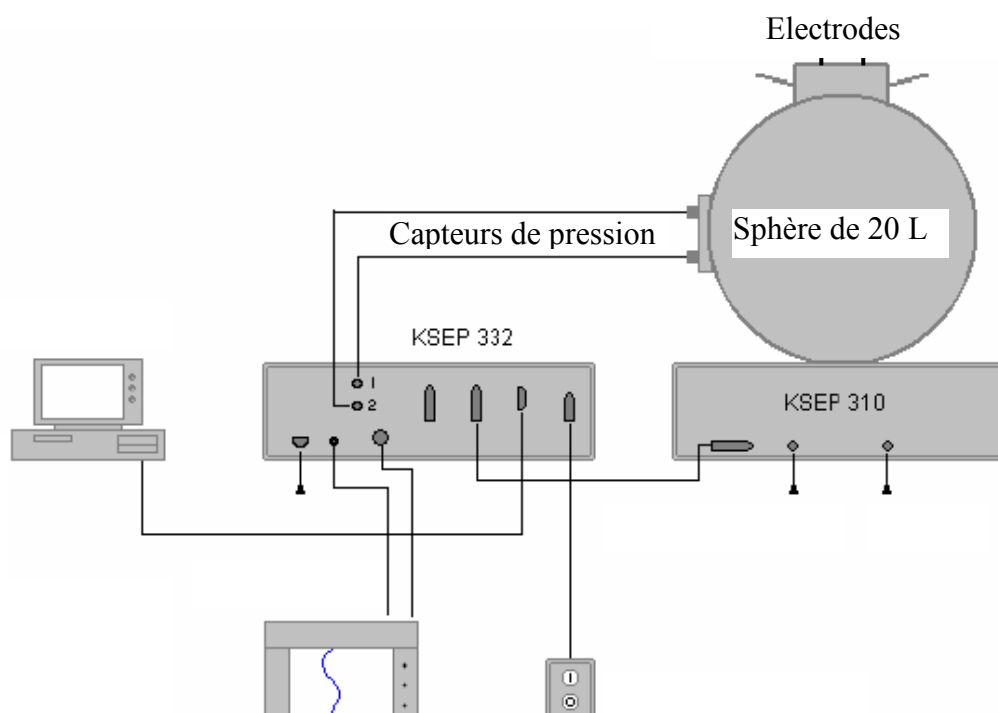


Figure I-11. Schéma du système de contrôle, commande, acquisition de l'explosivité d'une poussière.

L'exploitation de la courbe d'évolution de la pression en fonction du temps nous permet d'obtenir le couple pression maximale / vitesse de montée en pression maximale (P_m ; dP/dt_m)

pour une concentration donnée (Introduction-figure 5). Cette courbe permet également de déterminer le temps de combustion de la poussière (t_1) qui représente la durée entre l'activation des inflammateurs et l'atteinte du maximum de pression (P_m). Les notations P_{max} et dP/dt_{max} correspondent quant à elles aux maxima respectifs de P_m et de dP/dt_m en fonction de la concentration ou d'autres paramètres susceptibles de faire évoluer sensiblement la sévérité de l'explosion (humidité relative, délai d'ignition...).

La sphère de 20 litres utilisée a été modifiée par adjonction d'une sonde de température de 0,5 mm de diamètre, chemisée de type K. Elle peut être utilisée jusqu'à 1500 °C et elle présente un temps de réponse de 30 ms lorsqu'elle est plongée rapidement de l'air ambiant dans une eau bouillante à 100 °C. Nous reviendrons sur ces caractéristiques ultérieurement.

Cette sonde permet d'avoir un aperçu de l'évolution de la température au sein de la sphère durant l'explosion et la température maximale atteinte. Le choix de cette sonde fut très difficile car elle devait avoir un temps de réponse très court (inférieur à la milliseconde), d'autre part supporter la surpression dans la sphère (quelques bars) et les élévations de température jusqu'à 1500 °C. Le thermocouple que nous avons utilisé répondait partiellement à ces exigences. En effet, il présentait un temps de réponse important vis-à-vis du phénomène d'explosion. De plus, pour des vitesses de montée en température supérieure à 1000 °C.s⁻¹, la réponse du thermocouple possède une grande incertitude. L'exploitation des courbes de températures doit donc être effectuée avec beaucoup de précaution (Chapitre III).

En sortie, nous disposons d'une vanne deux voies qui permet soit un abattage des effluents gazeux par le principe d'un « catch tank » soit un prélèvement pour une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

IV-2) Mode opératoire

La sphère de 20 litres est indiquée pour l'évaluation des indices d'explosion de poussières combustibles sèches de granulométrie inférieure à 63 µm [16]. Le séchage préconisé pour les poudres doit se faire à 50 °C sous vide ou à 75 °C sous atmosphère [14-15] (partie II-3). Notons qu'en pratique des poudres de granulométrie supérieure ou ayant une teneur en humidité plus élevée peuvent être caractérisées dans cet appareil normalisé [22], sous réserve que ces poussières puissent effectivement être dispersées dans la chambre d'explosion et que le temps de dispersion soit adéquat. L'échantillon soumis à l'essai doit être sec et les particules doivent être inférieures à 63 µm dans le but d'étudier le cas majorant (nous verrons dans le chapitre 2 que d'autres paramètres sont à prendre en compte pour certains matériaux).

IV-2-1) Mise en route

Les étapes préliminaires à toute expérience sont données en annexe 4. Le mode opératoire a fait l'objet de nombreuses mises au point et modifications au début de ce travail de thèse afin de manipuler selon un protocole standard pour chaque poudre testée. Cette mise en route permet de vérifier l'étanchéité de la sphère à partir d'un test de tenue au vide.

IV-2-2) « Test check »

La phase préliminaire de test dite « test check » permet de vérifier que l'inflammation se fait à pression atmosphérique et que l'appareil est opérationnel. La mise en suspension des poussières requiert de mettre le réservoir de 0,6 L sous une pression de 20 bars. Il faut donc faire le vide dans la sphère de 20 litres à hauteur de 400 mbar afin d'être à pression atmosphérique après dispersion de la poudre. Le « test check » s'effectue sans poussière et

sans les allumeurs pyrotechniques afin de vérifier que le paramètre P_d correspondant à la différence entre la pression atmosphérique et la pression du vide est compris entre 0,55 et 0,7 bar. L'ajustement de ce paramètre est effectué en réglant la pression au niveau du manomètre détendeur de la bouteille d'air comprimé (annexe 4).

IV-2-3) Explosion de poussières

Après avoir installé les allumeurs chimiques sur les électrodes, le vide est effectué dans la sphère (400 mbar). Nous chargeons ensuite la quantité de poudre désirée dans le réservoir avant de le pressuriser à approximativement 20 bars. L'explosion est déclenchée par le logiciel KSEP 6, ce qui induit immédiatement l'enregistrement de la pression en fonction du temps. Il faut ensuite nettoyer la sphère, le disperseur et le réservoir avant tout autre essai. Un protocole de mesures circonstancié est fourni en annexe 4.

IV-2-4) Principe de la procédure

Dans une première série d'essais, la pression maximale et la vitesse de montée en pression maximale sont déterminées sur une large gamme de concentrations allant de 60 jusqu'à 1500 g.m⁻³ ce qui correspond à des masses allant de 1,2 à 30 g. Nous supposons que la dispersion de la poudre se fait de manière homogène dans la sphère et que les masses introduites correspondent aux masses dispersées. C_{max} correspond à la concentration de poussières engendrant le maximum de pression (P_{max}).

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

Nous pouvons remarquer que cette procédure ne permet d'identifier que l'influence de la concentration sur la sévérité de l'explosion. Or, nous verrons en détail tout au long de ce document l'impact indéniable d'autres paramètres. Dans une optique sécuritaire, il apparaît alors intéressant de rajouter éventuellement à cette procédure des tests supplémentaires afin d'obtenir une meilleure précision sur P_{max} et dP/dt_{max} .

Nous proposons donc les tests supplémentaires suivants :

- Après la première série d'expériences, le principe de dichotomie peut être appliqué entre la C_{max} et ses deux plus proches voisins. Les tests peuvent être reproduits à la C_{max} et aux concentrations moyennes entre C_{max} et ses deux plus proches voisins.

- La norme ISO Method 6184/1 [22] recommande l'utilisation d'échantillons dont la taille des particules est inférieure à 63 μm . Tout en respectant cette recommandation, l'influence de la taille des particules pourrait être étudiée jusqu'à l'obtention du diamètre critique en dessous duquel P_{max} et dP/dt_{max} atteignent un palier.

- Effectuer la série d'expérience présentée précédemment à plusieurs humidités relatives permettrait de couvrir tous les cas de figure car le produit séché n'est pas toujours le cas majorant (partie II du chapitre II).

- Siwek [25] a montré que l'utilisation d'un délai d'inflammation de 60 ms dans la sphère de 20 litres permettait d'aboutir aux mêmes résultats lors de l'utilisation d'une sphère de 1 m³

normée avec un délai d'inflammation de 600 ms. Cependant certains auteurs [26-27] trouvent que ce résultat n'est pas toujours vérifié. Même si les travaux effectués jusqu'à présent ont montré que le temps de d'inflammation de 60 ms nous place dans un cas majorant, une variation de ce paramètre pourrait s'avérer judicieux, d'autant plus que d'un matériau à l'autre les vitesses terminales de chute, donc la turbulence à l'intérieur de la sphère, ne sont pas les mêmes du fait de la différence de masse volumique.

IV-3) Influence du dispositif de dispersion sur la taille des particules

La poussière est introduite dans la sphère via l'électrovanne et se disperse après son passage au travers un disperseur à plaques de type papillon. Cette action mécanique brutale résultant d'une différence de pression de 20 bars entre le réservoir et la sphère peut avoir un impact sur la taille des particules. Une réponse unique ne peut être apportée à cette interrogation en raison de la diversité des particules étudiées : taille, forme, dureté, densité, caractère cohésif ou non des agglomérats... autant de paramètres qui ont une influence notable sur cette étape du procédé. Des éléments de réponse peuvent néanmoins être apportés après avoir déterminé la distribution granulométrique d'un même échantillon de sucre avant et après dispersion dans la sphère (figure I-12).

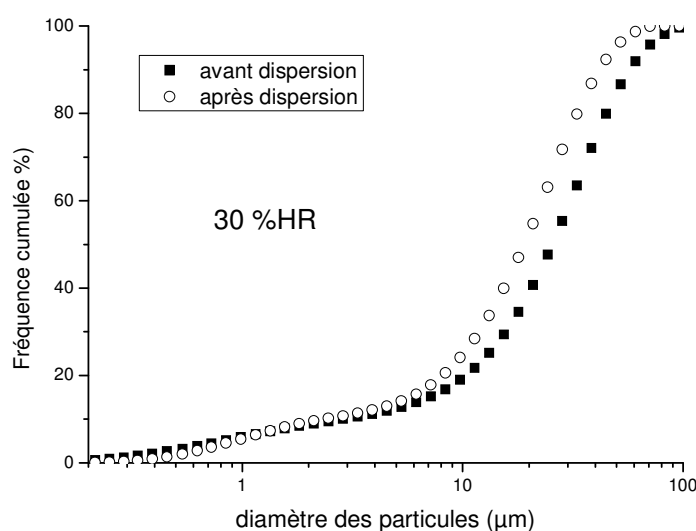


Figure I-12. Distributions granulométriques d'un échantillon de sucre glace avant et après dispersion – 30 % d'humidité relative.

Nous avons dispersé une masse de 5 g de sucre qui a été ensuite délicatement récupérée, après avoir brossé tout aussi délicatement les parois de la sphère.

Nous constatons que la distribution granulométrique de notre échantillon a très peu changé pour les fines particules. Le d_{10} de la distribution passe de 3 μm avant la dispersion à 2,5 μm . En revanche les grosses particules sont beaucoup plus affectées par le dispositif de dispersion dans la mesure où les écarts des diamètres caractéristiques deviennent plus importants. Le d_{50} et le d_{90} passent respectivement de 27,5 μm à 20,5 μm et de 61,5 μm à 45,0 μm . Rappelons que ce résultat est à exploiter avec précaution car selon la friabilité du matériau utilisé, le système de dispersion peut énormément changer la distribution granulométrique. Omotayo [28] a effectué la même expérience avec de la gilsonite, du bicarbonate de potassium et du charbon de Pittsburgh. Il a observé une réduction respectivement de 55, 20 et 65 % sur le diamètre de Sauter des matériaux précédemment cités. Dans le cadre de notre étude, les

matériaux que nous utiliserons (paragraphe VI de ce chapitre), sont assez denses. Nous nous attendons donc à une influence restreinte du système de dispersion étant donné que l'explosion est contrôlée majoritairement par les fines particules.

Cette réflexion ne serait pas complète si nous ne tenions pas compte des éventuelles charges électrostatiques produites par frottement lors du passage des matériaux électriquement résistants comme le polyéthylène dans le disperseur. Afin de ne pas perturber l'équilibre électrostatique de notre système, une liaison équipotentielle a été réalisée vers la terre.

IV-4) Certification de la sphère de 20 litres

Tous les deux ans, le fabricant de la sphère (Kühner AG) qui est aussi celui du tube de Hartmann modifié, propose une certification de notre appareillage selon un test appelé CaRo (Calibration Round Robin), conformément à la norme ISO 9000 demandant le calibrage de tout appareil de mesure par rapport à un standard. Ce test s'effectue sur une poudre livrée par Kühner AG qui doit être utilisée telle quelle pour le test. Pour les quatre derniers CaRo (1998, 2001, 2003, 2005), la poudre test était de l'acide nicotinique dit niacine dont les caractéristiques granulométriques ont été présentées antérieurement (§ I-1).

La procédure du test est celle évoquée dans le paragraphe précédent avec une première série allant de 60 à 1500 g.m⁻³ et une double répétition aux concentrations optimales et aux deux concentrations entourant ces concentrations optimales.

L'appareillage obtient la certification de Kühner AG lorsque les valeurs obtenues après manipulation sont comprises dans une zone de tolérance ($\pm 10\%$) autour de la moyenne des valeurs de tous les participants au test.

Notre sphère de 20 litres avec ses modifications (système d'injection des solvants, sonde de température, abattage des effluents gazeux et mise à la terre) a obtenu la certification de Kühner au CaRo 2005 (annexe 5).

Il en a été de même pour les tests CaRo 1998, 2001 et 2003.

Durant nos travaux de thèse, nous avons mis en exergue l'influence importante de l'humidité sur l'explosivité de certaines poudres (Partie II – chapitre II). Nous pensons qu'il serait bienvenu que le test définisse les conditions d'humidité afin de rendre plus crédible la comparaison des résultats des différents participants au test.

Selon la zone géographique, les conditions climatiques et la saison (le test se déroule sur à peu près un trimestre), la ventilation du laboratoire... les conditions opératoires diffèrent grandement et nous sommes en droit de nous interroger sur la validité de la procédure préconisée.

IV-5) Incertitudes de mesures

Les incertitudes de mesure sont de plusieurs ordres. La constitution exacte de la poudre (impuretés), la masse réelle de poudre introduite, la pression du vide dans la sphère, la pression de pressurisation du réservoir, l'étanchéité de l'appareillage et l'état de propreté de la sphère constituent les incertitudes liées à l'expérience. A ces incertitudes s'ajoutent celle des capteurs de pression qui ont une résolution de 10 mbars. Cette incertitude, bien que négligeable d'un point de vue calculatoire car les valeurs de $P_{\max}$ sont bien au-delà de l'atmosphère, ne doit pas être omise.

Nous avons étudié la reproductibilité de nos résultats en effectuant quatre fois la même manipulation dans les mêmes conditions expérimentales (sucre glace de 45 μm de diamètre

moyen en volume avec une concentration de 750 g.m^{-3} et une humidité relative de 30 %). Il en ressort qu'au niveau de la reproductibilité de nos résultats, nous avons une erreur de 7 % sur la valeur de P_m et de 21 % sur les valeurs de dP/dt_m . Il est à signaler que, très souvent la détermination de dP/dt_m doit s'effectuer manuellement sur la courbe (figure I-13) car le logiciel indique la dP/dt_m liée à l'explosion des inflammateurs.

Les erreurs relatives à K_{st} sont importantes par rapport à celles de P_{max} et elles sont probablement dues à la grande sensibilité de ce paramètre vis-à-vis de la turbulence. Nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux présentés dans la norme ISO Method 6184/1 [22] qui stipule que les erreurs relatives à P_{max} sont de l'ordre de 4 % et celles relatives à K_{st} dépendent de la classe d'explosivité du matériau. D'autres essais de reproductibilité ont été effectués avec d'autres matériaux et confirment ces valeurs.

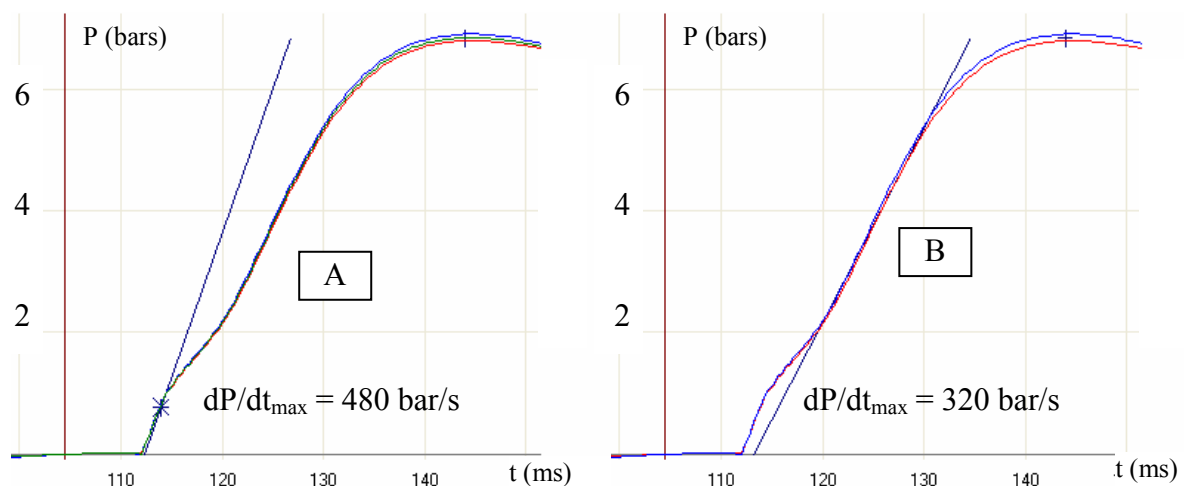


Figure I-13. Exemple d'une détermination arbitraire de dP/dt_{max} par le logiciel KSEP 6. A = détermination erronée sur la partie de la courbe correspondant à l'explosion des inflammateurs, B = détermination manuelle sur la partie de la courbe correspondant à l'explosion de la poussière.

V) EXPLOSIONS DE POUSSIÈRES EN PRESENCE DE SOLVANT

La sphère de 20 litres, moyennant quelques modifications, permet l'étude de l'explosivité des poussières en présence de solvant combustibles ou non. Lorsque le solvant est un combustible, on parle de mélanges hybrides quelque soient les proportions du solvant et de la poudre.

La caractérisation du domaine d'explosivité des solvants est une étape préalable systématique à l'étude de l'explosivité des mélanges hybrides. Ce domaine d'explosivité comporte deux bornes :

- une borne inférieure qui correspond à la limite inférieure d'inflammabilité ou d'explosivité (LII ou LIE). C'est la plus faible concentration de solvant dans l'air nécessaire pour qu'une flamme se propage à travers tout le mélange [29].
- une borne supérieure qui correspond à la limite supérieure d'inflammabilité ou d'explosivité (LSI ou LSE). C'est la concentration de solvant dans l'air correspondant au mélange le plus riche capable de propager une flamme à travers tout le mélange [29].

Les différentes limites d'inflammabilité de nos solvants ont été déterminées, à la température initiale opératoire dans la sphère de 20 litres (17°C), grâce à une sphère de 5 L de Chilworth Technology Ltd (annexe 6). Le protocole expérimental suivi est conforme à la méthode définie par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) E681 – 94 [30].

L'opérateur porte la sphère à la température d'étude et y fait le vide. Une quantité de solvant connue est introduite à l'aide d'une seringue et nous nous assurons visuellement que le solvant a été complètement vaporisé. L'enceinte est ensuite remise à l'atmosphère avant l'activation de la source d'ignition. Le test est concluant lorsqu'une inflammation et une propagation de la flamme sont observées (voir critères détaillés en annexe 6). Ce protocole est répété jusqu'à déterminer les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité.

V-1) Modifications de la sphère d'explosion de 20 litres

Afin d'introduire le solvant dans la sphère, un dispositif d'injection de solvant a été monté sur celle-ci. Il s'agit d'un tube en acier inoxydable de 30 cm de long dont l'une des extrémités arrive au centre de la sphère afin que la vaporisation du solvant soit uniforme (figure I-14). L'autre extrémité est raccordable à une seringue permettant d'introduire le volume de solvant souhaité. Le suivi de la pression grâce à un manomètre électronique monté sur cette tige permet d'observer la vaporisation du liquide introduit.

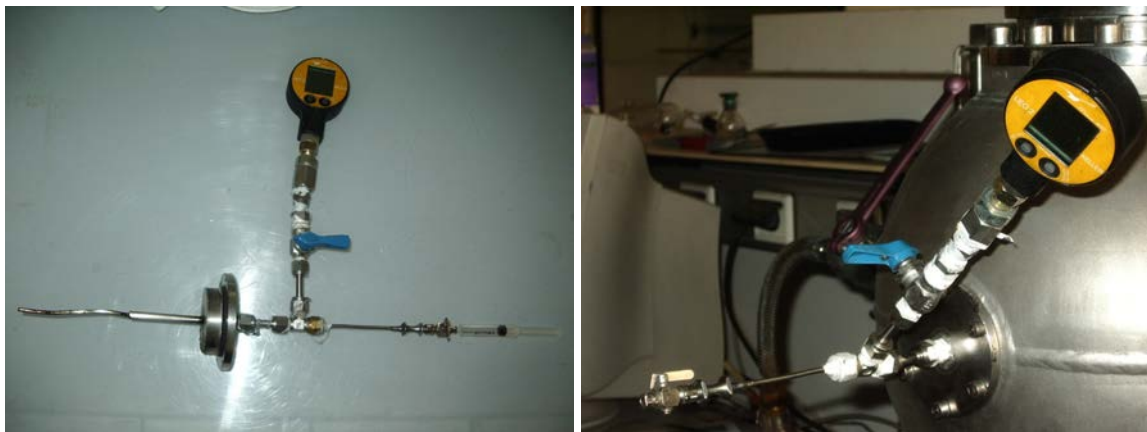


Figure I-14. Photographies du système d'injection de solvants

Un ballon de prélèvement peut être raccordé au niveau de la sortie des gaz de combustion. Une analyse de ces gaz en chromatographie en phase gazeuse peut nous renseigner sur la cinétique de combustion du combustible.

V-2) Vaporisation du solvant

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

$$P_{\text{final}} = P_{\text{initial}} + \frac{\rho_f V_L}{M} \frac{RT}{V} \quad \text{Equation (3)}$$

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

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

$$\log(P^{\text{sat}}) = A - \frac{B}{C + T} \quad \text{Equation (4)}$$

où A, B et C sont des coefficients à trouver dans la littérature en fonction du composé étudié [1-5]. On en déduit donc l'expression du volume à la saturation grâce à l'équation des gaz parfaits :

$$V_{\text{sat}} = \frac{\rho_f R T V_L}{P^{\text{sat}}(T) M} \quad \text{Equation (5)}$$

Ce volume gazeux de saturation comme indiquée dans l'équation (5) dépend de la température. Lors de la vaporisation, la température de la sphère est la température ambiante (à peu près 20 °C). L'explosion est initiée à l'aide d'inflammateurs qui chauffent les gaz et augmentent la température à l'intérieur de la sphère. Il en résulte donc une augmentation de P^{sat} et de V_{sat} . Ce point est développé dans l'annexe 7.

V-3) Mode opératoire

Les poudres doivent être préalablement préparées comme indiqué dans la partie I (« Etude préliminaire des poudres »). Afin que le solvant se volatilise complètement, un vide poussé dans la sphère (15 mbar) est effectué. Le solvant est ensuite injecté et une fois qu'il s'est complètement vaporisé, la sphère est pressurisée à 400 mbar. On suit alors la procédure d'une explosion de poussière (annexe 4).

Contrairement aux explosions de poussières seules, la présence de solvant réduit le nombre de moles d'oxygène initial. En effet, l'air provient de deux sources différentes. Une quantité d'air est introduite par le réservoir de 0,6 L et une autre pour amener la pression à 400 mbar dans la sphère lorsque le solvant a été injecté.

L'application de la loi des gaz parfaits dans le réservoir conduit à :

$$n_{\text{O}_2, \text{res}} = \frac{P_{\text{res}} * V_{\text{res}}}{R * T_{\text{res}}} * 0,21 \quad \text{Equation (6)}$$

L'air est comprimé à 20 bars, le volume du réservoir est de 0,6L et la température est la température ambiante. Le nombre de moles d'oxygène dans le réservoir sera d'environ 0,11 mol. Cette valeur sera constante pour toutes les expériences si on néglige le volume de la poudre.

L'application de la loi des gaz parfaits dans la sphère lorsque la pression est égale à 400 mbar, donne :

$$P = \frac{(n_{\text{air}} + n_{\text{solv}}) * R * T}{V} \quad \text{Equation (7)}$$

d'où :

$$n_{\text{O}_2, \text{vide}} = \left(\frac{P * V}{R * T} - n_{\text{solv}} \right) * 0,21 \quad \text{Equation (8)}$$

Expérimentalement, le solvant injecté n'engendre pas plus de 100 mbar de surpression. Le nombre de moles d'oxygène est donc au maximum 10 % plus faible que lors d'une explosion de poussière classique.

VI) DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE COMBUSTION DES POUDRES

La violence des explosions de poussières est donnée par la surpression maximale atteinte $P_{\max}$ et la vitesse maximale d'accroissement de la pression $dP/dt_{\max}$. Ce dernier paramètre traduit la cinétique de l'explosion et dépend, a priori, de la cinétique de combustion de la poudre utilisée. Des estimations des paramètres cinétiques de combustion ont été effectuées par analyse thermogravimétrique (ATG) et un ordre de grandeur de l'énergie de combustion nous est fourni par analyse thermique différentielle (ATD). Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle thermique (isotherme ou rampe de température).

VI-1) Principe de mesure

La balance (Setsys 12) que nous avons utilisée est fournie par la société Setaram et permet de travailler à des températures allant jusqu'à 1200°C.

L'appareil de mesure comporte trois parties fondamentales : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon ; le four avec sa régulation de température ; le dispositif d'enregistrement.

L'échantillon à analyser (quelques milligrammes) est placé dans un creuset en alumine qui est suspendu à une balance dans la zone homogène du four équipé d'un élément chauffant en graphite.

L'échantillon est soumis à une rampe de température sous balayage d'air, en utilisant une vitesse de chauffe β . Nous suivons ensuite l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps. Le principe est basé sur un mécanisme à fléau où le poids de l'échantillon est estimé par un courant électrique circulant dans une bobine électromagnétique [31]. La prise en compte de la poussée d'Archimède est incorporée dans le logiciel d'exploitation.



Figure I-15. Appareillage ATG.

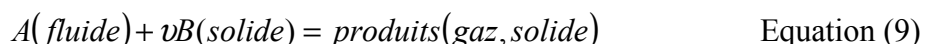
VI-2) Méthodes d'exploitation des données issues de l'analyse thermogravimétrique

Les résultats issus des analyses thermogravimétriques sont présentés sous forme de courbes représentant le taux de conversion (X) en fonction soit du temps dans le cas d'un cycle de température isotherme soit de la température dans le cas d'un cycle avec rampe de température. Les exploitations de ces courbes en vue de la détermination des paramètres

cinétiques varient en fonction du cycle de température imposé. Mais elles se basent toutes sur les mécanismes réactionnels susceptibles d'intervenir lors d'une réaction gaz-solide.

VI-2-1) Mécanismes réactionnels susceptibles d'intervenir lors d'une réaction gaz-solide

Plusieurs mécanismes réactionnels ont été développés dans la littérature [32-35] mais deux d'entre eux sont notamment applicables au cas de figure que nous étudions (ATG). Il s'agit du modèle à cœur rétrécissant et du modèle à conversion uniforme. Ces modèles considèrent que toutes les particules sont sphériques, ont le même rayon et brûlent toutes en même temps avec le même rendement.



Le modèle à cœur rétrécissant est le plus répandu et le plus utilisé pour les réactions gaz-solide. Selon que les particules soient enrobées par une couche de produits solides ou que les produits s'éliminent, les étapes du processus et les vitesses de consommation du solide sont différentes.

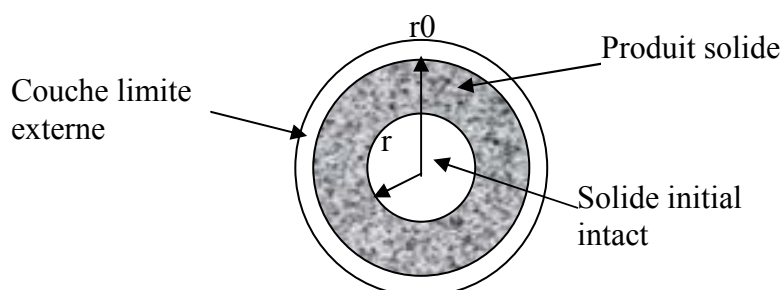


Figure I-16. Modèle à cœur rétrécissant. Le rayon r diminue à partir de r_0 en fonction du temps.

Ce modèle présente les trois grands régimes suivants : le régime de diffusion externe de l'oxygène dans la couche limite, le régime de diffusion dans les cendres et le régime chimique. Le tableau I-4 présente pour les différents régimes réactionnels, les fonctions différentielles et intégrées du modèle à cœur rétrécissant ainsi que le temps de consommation totale (t_0) de la particule, en condition isotherme, selon que l'un de ces régimes est prépondérant.

Contrairement au modèle à cœur rétrécissant présentant un front réactionnel raide, le modèle à conversion uniforme présente un front diffus voire n'en présente aucun. La composition demeure uniforme dans la particule qui se convertit en bloc.

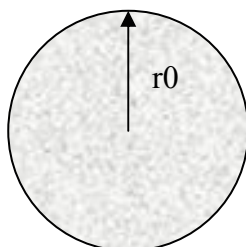


Figure I-17. Modèle à conversion uniforme. Le rayon r_0 reste constant au cours du temps.

Dans ce cas de figure, on a : $\frac{t}{t_0} = -\ln(1 - X)$ avec $t_0 = \frac{3\rho_B}{\nu M_B k C_A^n}$. Equation (10)

Particules de taille constante (couche de cendres)	Particules de taille décroissante (élimination de produits)	Forme différentielle	Forme intégrée (t/t ₀)	Temps de consommation totale t ₀
Régime chimique		$(1-X)^{2/3}$	$1-(1-X)^{1/3}$	$\rho_B r_0 / (v M_B k_i C_A^n)$
Régime de diffusion dans les cendres		$[(1-X)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	$\rho_B r_0^2 / (6v M_B D_e C_A)$
Régime de transfert externe		1	X	$\rho_B r_0 / (3v M_B k_D C_A)$ Régime de Stokes $k_D = D_A / r_0 x_A$ Régime turbulent $k_D = r_0^{-1/2}$
	Régime de transfert externe (Stokes)	$(1-X)^{1/3}$	$1-(1-X)^{2/3}$	$\rho_B x_A r_0^2 / (2v M_B D_A C_A)$
	Régime de transfert externe (turbulent)	$(1-X)^{1/2}$	$1-(1-X)^{1/2}$	$Cte. \rho_B r_0^{3/2} / (v M_B C_A)$

Tableau I-4. Modèle à cœur rétrécissant. Consommation de particules sphériques plongées dans un environnement de propriétés constantes (isotherme) [32].

VI-2-2) Exploitation des expériences d'ATG à température constante

Le taux de conversion est suivi en fonction du temps à différentes températures.

Nous sommes en présence d'une réaction hétérogène solide-gaz entre les grains de la poudre et l'oxygène. Le front réactionnel est limité à la surface du solide. La vitesse interfaciale spécifique r_{is} est représentée de la façon suivante [36] :

$$r_{is} = k(T, C_{O_2}) \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2} \quad \text{Equation (11)}$$

T étant la température et C_{O_2} la concentration en oxygène et k un paramètre cinétique surfacique dont l'expression dépend du mécanisme réactionnel limitant et donc éventuellement du taux de conversion.

En régime chimique, l'équation (11) devient [36]

$$r_{is} = k_i(T) C_{O_2}^n \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2} \quad \text{Equation (12)}$$

La vitesse de consommation du solide B à la surface d'une particule vaut donc :

$$\text{vitesse} = 4\pi r_0^2 k_i(T) C_{O_2}^n \text{ mol.s}^{-1} \quad \text{Equation (13)}$$

Le bilan de matière sur le solide B, dans une particule, est le suivant :

$$\text{vitesse} = -\frac{1}{v} \frac{dn_B}{dt} \text{ avec } n_B = \frac{4\pi r_0^3 \rho_B}{3M_B} (1-X) \text{ et } r = r_0 (1-X)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equations (14, 15 et 16)}$$

On aboutit à :

$$k_i(T) C_{O_2}^n (1-X)^{\frac{2}{3}} = \frac{\rho_B r_0}{3vM_B} \frac{dX}{dt} \quad \text{Equation (17)}$$

L'intégration de l'équation précédente nous donne la forme intégrée en régime chimique du tableau I-4 qui regroupe les résultats des différents régimes dans le cadre du modèle à cœur rétrécissant.

En effectuant une régression non linéaire des courbes donnant la conversion X en fonction du temps à partir des formes intégrées du tableau I-4 et de l'équation (10), on détermine le régime et le modèle qui correspondent le mieux à la réaction ainsi que le paramètre cinétique correspondant.

On détermine ainsi à chaque température une constante cinétique (k_i , k_D , k ou De). Ces paramètres cinétiques suivant la loi d'Arrhenius (équation 18), en traçant $\ln(k)$ vs $1/T$, on a accès à l'énergie d'activation E et au facteur préexponentiel A.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Equation (18)}$$

VI-2-3) ATG à différentes rampes de température

Cette exploitation s'inspire du travail de Popescu [37] qui propose une méthode intégrale afin d'analyser la cinétique de réaction hétérogène dans des conditions non isothermes.

Il est proposé d'effectuer une série d'analyses thermogravimétriques sur des échantillons d'un même matériau en faisant varier le cycle de température via la rampe de température. On obtient ainsi plusieurs courbes donnant la conversion du matériau en fonction de la température (figure I-18).

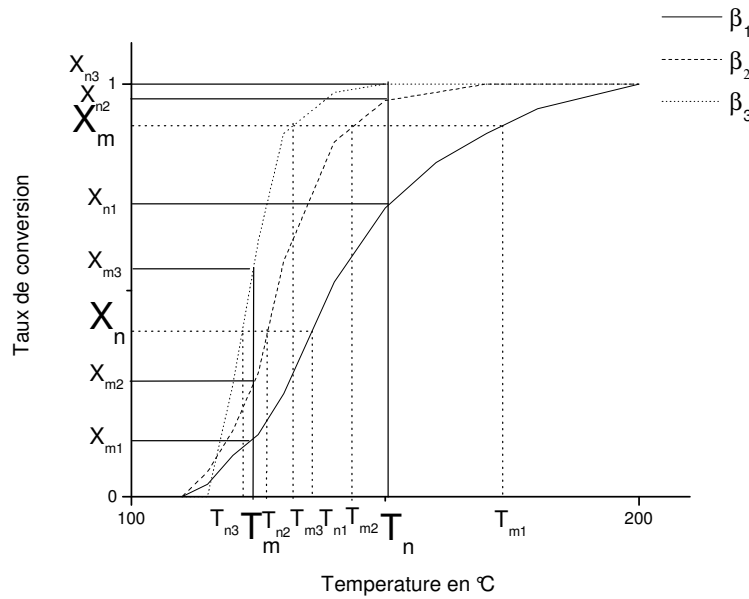


Figure I-18. Courbes d'ATG à trois rampes différentes de températures – d'après Popescu, 1996 [37]

L'une des hypothèses de la méthode est que la conversion et la température sont des variables indépendantes et que la vitesse de réaction ne dépend que de ces deux paramètres. On peut donc écrire que :

$$\frac{dX}{dt} = f(X)k(T) \quad \text{Equation (19)}$$

où X est la conversion, t le temps, T la température, k la constante cinétique et f est une fonction traduisant le mécanisme réactionnel. En faisant intervenir la relation entre la température et le temps ($T = \beta t$, β étant la pente de la rampe en $^{\circ}\text{C.s}^{-1}$), l'équation (19) devient :

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} f(X)k(T) \quad \text{Equation (20)}$$

β est maintenue constante durant le cycle de température. La forme intégrale de l'équation (20) donne :

$$\int_{X_m}^{X_n} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} \int_{T_m}^{T_n} k(y)dy \quad \text{soit } F(X)_{mn} = \frac{1}{\beta} I(T)_{mn} \quad \text{Equation (21 et 22)}$$

L'équation (22) permet de déterminer le mécanisme cinétique de la réaction étudiée. On suppose que sur toute la gamme de concentration et de la rampe de température le mécanisme réactionnel ne varie pas. Supposons que nous disposions de trois courbes d'ATG présentant le taux de conversion en fonction de la température avec trois rampes de température différentes (figure I-18). On fixe le couple de température (T_m ; T_n). Pour chaque courbe correspond à ce couple de température un couple de taux de conversion (X_m ; X_n). Quelle que soit la rampe de température utilisée, $I_{mn}(T)$ est constant car (T_m ; T_n) ne varie pas. Les valeurs de $F_{mn}(X)$ sont calculées pour chaque rampe de température pour différents mécanismes réactionnels [37]. On trace ensuite F_{mn} en fonction de $1/\beta$ pour les différents mécanismes réactionnels et on détermine celui qui donne le meilleur coefficient de corrélation.

Le calcul de l'énergie d'activation (E) et du facteur préexponentiel (A) requiert l'hypothèse que la constante cinétique. L'équation (22) devient alors :

$$F(X)_{mn} = \frac{A}{\beta} H(T)_{mn} \quad \text{Equation (23)}$$

$$\text{Avec} \quad H(T)_{mn} = \int_{T_m}^{T_n} \exp\left(\frac{-E}{Ry}\right) dy = (T_n - T_m) \exp\left(\frac{-E}{RT_\xi}\right) \quad \text{Equation (24)}$$

D'où l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right) = \ln\left(\frac{A}{F_{mn}}\right) - \frac{E}{RT_\xi} \quad \text{Equation (25)}$$

On fixe le couple de taux de conversion (X_m ; X_n). Pour chaque courbe correspond à ce couple de taux de conversion, un couple de température (T_m ; T_n). Quelle que soit la rampe de température utilisée, F_{mn} est constant car (X_m ; X_n) ne varie pas. En traçant $\ln[\beta/(T_n - T_m)]$ en fonction de $1/T_\xi$, on obtient une droite de pente $-E/R$ et une ordonnée à l'origine valant $\ln(A/F_{mn})$. En première approximation, T_ξ vaut :

$$T_\xi = \frac{T_n + T_m}{2} \quad \text{Equation (26)}$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue nous permettent de déterminer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel de combustion de notre matériau.

Ces paramètres cinétiques, quelque soit la méthode par laquelle ils ont été obtenus, serviront à la modélisation du phénomène d'explosion et donc à la détermination des caractéristiques explosibles ($P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$) d'un matériau (chapitre 3).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bridgeman O. C., Aldrich E. W., 1964, Vapor pressure tables of water, *J. Heat Transfer*, 86, 279 – 286.
- [2] Kretschmer C. B., Wiebe R., 1949, Liquid vapor equilibrium of ethanol-toluene solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1793 – 1797.
- [3] Ambrose D., Sprake C. H. S., Townsend R., 1974, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds - the vapour pressure of acetone. *J. Chem. Thermodyn.*, 6, 693 – 700.
- [4] Besley L. M., Bottomley G. A., 1974, Vapour pressure of toluene from 273,15 to 298,15. *J. Chem Thermodyn*, 6, 577 – 580.
- [5] Cidlinsky J., Polak J., 1969, Saturated Vapour Pressures of some ethers. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 34, 1317 – 1321.
- [6] Code du travail français, sous-section 1 : *Aération – Assainissement*, Article R 232-5-1.
- [7] INRS, 2003, *Emploi des matériaux pulvérulents*. Guide de la ventilation n°17 – ED 767.
- [8] NFPA 654, 2006, *Standard for prevention of fire and dust explosions from the manufacturing, processing and handling of combustible particulate solids*. National Fire Protection Association.
- [9] Bohren C. F., Huffman D. R., 1983, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley and sons, New York.
- [10] Kleitz A., Boulaud D., *Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols*. Techniques de l'ingénieur, traité Mesure et Contrôle, R 2360, 1 – 26.
- [11] Lebrun D., Belaid S., Özkul C., Ren K. F., Grehan G., 1996, Enhancement of wire diameter measurements : Comparison between Fraunhofer diffraction and Lorentz-Mie theory. *Opt. Eng.*, 35-4, 946 – 950.
- [12] Norme ISO 13320 : *Analyse granulométrique – méthode par diffraction laser*.
- [13] Perrin L., Nguyen Q. T., Clément R., Néel J., 1996, Sorption and diffusion of solvent vapours in poly(vinylalcohol) membranes of different crystallinity degrees, *Polym. Int.* 39 : 251 -260.
- [14] CEI. Norme internationale 1241-2-1: *Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles-partie 2 : méthodes d'essai – section 1 : méthodes de détermination de la température minimale d'inflammation de la poussière*. Commission Electrotechnique Internationale, Genève, première édition, 1994a.
- [15] CEI. Norme internationale 1241-2-3: *Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles - partie 2 : méthodes d'essai – section 3 : méthodes de détermination de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges air/poussières*. Commission Electrotechnique Internationale, Genève, première édition, 1994b.
- [16] Norme européenne NF EN 26-184-1 : *Systèmes de protection contre les explosions. Partie 1 : Détermination des indices d'explosion de poussières combustibles dans l'air*. Juin 1991.
- [17] Nagy J., Verakis H. C., 1983, *Development and Control of Dust Explosions*. Marcel Dekker, New York.
- [18] Amyotte P. R., Soundararajan R., Pegg M. J., 2005, An investigation of iron sulphide dust minimum ignition temperatures. *Journal of Hazardous Materials* 18:13 – 19.
- [19] Bartknecht W., 1989, *Dust explosions : Course, Prevention, Protection*. Springer - Verlag.
- [20] Siwek R., Cesana C., 1995, Ignition behavior of dusts : Meaning and interpretation. *Process Safety Progress*, Vol 14 (2) : 107 -119.
- [21] Jaeger N., 2001, Safety strategy against potential hazards due to the handling of powders in a blending unit, *J. Loss Prev. Process Industries*, 14:139-151.

- [22] ISO Method 6184-1 : *Explosion protection system. Method for determination of explosion indices of combustible dusts in air*. International Organization for Standardization, 1985.
- [23] Norme américaine ASTM. E1515: *Standard Test Method for Explosible Concentration of Combustible Dust*. American Society for Testing and Materials.
- [24] Siwek R., 1980, Experimental methods for the determination of explosion characteristics of combustible dusts. *Loss Prevention Bale*, 3 (12) : 839-850.
- [25] Siwek R., 1988, *Reliable determination of safety characteristics in 20 litre apparatus*. Proc. of conference on flammable dust explosions. St Louis , USA.
- [26] Van der Wel P. G. J., Van Veen J. P. W., Lemkowitz S. M., Scarlett B., van Wingerden C. J. M., 1992, An interpretation of dust explosion phenomena on the basis of time scales, *Powder Technology*, 71 : 207-215.
- [27] Dahoe A. E., Cant R. S., Pegg M. J., Scarlett B., 2001, On the transient flow in the 20-liter explosion sphere, *J. Loss Prev. Process Industries*, 14:475-487.
- [28] Omotayo O. K., 2001, *An investigation of the effectiveness of dust dispersion in the Siwek 20-L chamber*. Master of Applied Science, Dalhousie University.
- [29] Laurent A., 2003, *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*. TEC&DOC, Paris.
- [30] Norme américaine ASTM. E681-94: *Standard Test Method for Explosible Concentration Limits of Flammable Chemicals*. American Society for Testing and Materials.
- [31] Daudon J. L., 2006, *Thermogravimétrie*. Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, P 1 260- 1 – P 1 260- 21.
- [32] Villiermaux J., 1993, *Génie de la réaction chimique – Conception et fonctionnement des réacteurs*. TEC&DOC, Paris.
- [33] Levenspiel O., 1972, *Chemical reaction Engineering*. John Wiley & Sons.
- [34] Levenspiel O., 1979, *Chemical reactor omnibook*, OSU Book Stores.
- [35] Szeekelly J., Evans J. W., Sohn H. Y., 1976, *Gas-solid reactions*. Academic Press.
- [36] Scacchi G., Bouchy M., Foucault J., Zahraa O., 1996, *Cinétique et Catalyse*. TEC&DOC Lavoisier, Paris, Londres, New York.
- [37] Popescu C., 1996, Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. *Thermochimica Acta*, 285 : 309 - 323.

Chapitre II :
Inflammation et explosion de poussières, de
solvants et de mélanges hybrides : Etude
paramétrique

L'initiation et la progression d'une explosion de poussières sont des mécanismes complexes, dépendant de plusieurs paramètres. La composition chimique du matériau, la granulométrie, la concentration en poussières, l'énergie d'inflammation, la turbulence du mélange (pour ne citer que ceux-là) peuvent avoir une forte influence sur l'inflammabilité et l'explosivité des poussières [1-2]. Notre étude s'est portée sur quatre paramètres fondamentaux : la concentration en poussière, la granulométrie, l'activité de l'eau et de la présence de vapeurs de solvants. Ce dernier point reste un domaine très peu exploré dans lequel nous espérons dégager des tendances sur les explosions de mélanges dit hybrides (§ III).

D) L'INFLAMMATION DES POUSSIÈRES

L'hexagone d'explosion présenté dans l'introduction générale (figure 4) montre que, pour qu'une explosion ait lieu, il est nécessaire que la concentration en poussière soit dans le domaine d'explosivité en présence d'une source d'inflammation. Il est donc important d'étudier l'inflammabilité des poussières en vue de prévenir les éventuelles explosions.

I-1) Etude de la température minimale d'inflammation

La détermination de la température minimale d'inflammation (TMI) en nuage a été développée dans le chapitre 1. L'influence de la concentration est soulignée dans le protocole de détermination de ce paramètre. En effet, la température minimale d'inflammation correspond au minimum de la température d'inflammation (TI) vis-à-vis de la concentration (figure II-1). La TI étant la température d'inflammation au-delà de laquelle la poussière s'enflamme instantanément pour une concentration donnée.

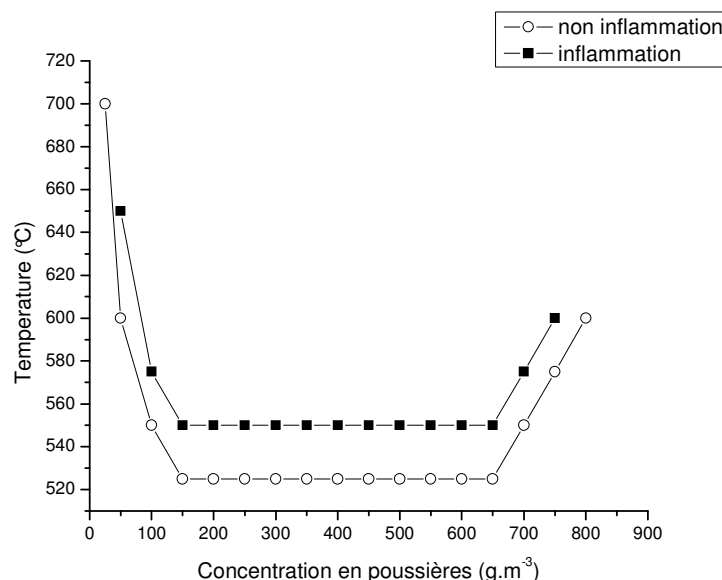


Figure II-1. Variation de la température d'inflammation en fonction de la concentration (poussière de charbon) [3]

Ce paramètre permet de définir le positionnement et le domaine d'utilisation de certains appareils susceptibles de présenter des surfaces chaudes dans une atmosphère potentiellement explosive (Directives ATEX) [4-8]. Il est recommandé de ne pas utiliser les poudres au-delà

de 2/3 de leur température minimale d'inflammation en nuage, ou inversement, de ne pas employer de matériels dont la température excéderait les 2/3 de la plus faible température minimale d'inflammation des poussières présentes [1]. La détermination de la température minimale d'inflammation des poudres que nous avons utilisées, s'inscrit dans le cadre de notre démarche scientifique présentée à la figure I-1. Le tableau II-1 présente la confrontation de nos résultats expérimentaux avec ceux de la bibliographie.

Poudres	TMI expérimentales °C	TMI issues de la bibliographie °C
Aluminium Goodfellow	900 ($d_{10} = 3$; $d_{50} = 7$; $d_{90} = 13$) diamètres en μm 37 % HR $m = 0,5 \text{ mg}$ et $P = 0,5 \text{ bar}$	550 – 800 ($d < 75 \mu\text{m}$) [9] 560 ($d_{50} < 10 \mu\text{m}$) [10] 420 ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$) [11] 610 ($d_{50} = 29 \mu\text{m}$) [11]
Polyéthylène Inéos	555 ($d_{50} = 176 \mu\text{m}$) 400 ($d_{50} = 46 \mu\text{m}$) 30 % HR $m = 0,2 \text{ mg}$ et $P = 0,5 \text{ bar}$	450 ($d < 75 \mu\text{m}$) [9] 440 ($d = 62 \mu\text{m}$) [1] [11] 480 ($d_{50} = 150 \mu\text{m}$) [11] 510 ($d_{50} = 295 \mu\text{m}$) [11]
Noir de fumée Prolabo	Pas d'inflammation TMI > 1000 ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$) 30 % HR	TMI > 1000 ($d_{50} = 11 \mu\text{m}$; Labosi) [1] 730 ($d < 75 \mu\text{m}$) [12]
Sucre glace Erstein	380 ($d_{50} = 52 \mu\text{m}$) 30 %HR $m = 0,3 \text{ mg}$ et $P = 0,4 \text{ bar}$	330 ($d_{50} < 150 \mu\text{m}$) [11] 470 ($d = 60 \mu\text{m}$) [11] 540 ($d = 67 \mu\text{m}$) [1] 490 ($d = 30 \mu\text{m}$) [1] 370 ($d < 75 \mu\text{m}$) [12]

Tableau II-1. Quelques valeurs expérimentales de la température minimale d'inflammation (TMI) de nuage de poussières – la pression P est reliée au temps de dispersion de la poussière.

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux de la bibliographie est assez difficile dans la mesure où les conditions d'obtention de ces valeurs sont rarement spécifiées. En effet, il manque toujours l'humidité, la masse de produit ainsi que la pression de l'air et souvent la granulométrie précise.

Il est important de préciser l'humidité car certains auteurs [13] ont montré que la température minimale d'inflammation augmente souvent avec la teneur en eau (masse d'eau sur masse de produit sec) de la poudre (figure II-2). Une valeur de paramètre sans les conditions d'humidité dans lesquelles elle a été mesurée est donc difficilement exploitable.

Le tableau II-1 montre que la température minimale d'inflammation du polyéthylène diminue lorsque la taille des particules devient faible. En effet, plus les particules sont petites, plus la surface spécifique de la poudre sera importante. La surface de transfert de chaleur sera donc d'autant plus grande [14].

Amyotte, Soundararajan et Pegg, (2003) [14] ont étudié le cas d'une poussière de sulfite de fer (FeS). Leurs résultats confirment bien la décroissance de la température minimale d'inflammation lorsque la taille des particules diminue (Tableau II-2).

Hamdan. et Qubbaj, (1998) [15] ont montré qu'à partir d'un certain diamètre critique (entre 63 et 75 μm pour des poussières de schiste pétrolière), on atteint un palier voire une légère

remontée de la courbe. Les particules deviennent plus cohésives et s'agglomèrent entre elles. La poussière se comporte comme une poussière ayant le diamètre des agglomérats.

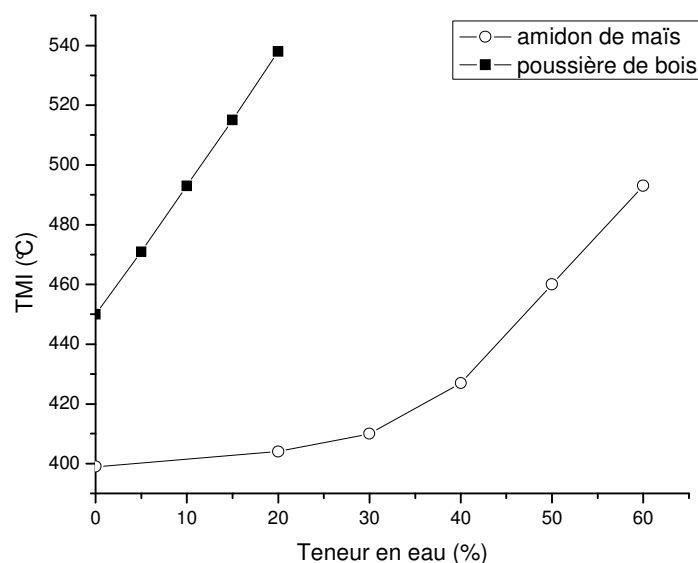


Figure II-2. Influence de l'humidité sur la TMI en nuage déterminée à l'aide du four Godbert-Greenwald– [13].

Taille des particules (μm)	TMI ($^{\circ}\text{C}$)
90-125	755
63-90	740
45-63	720
20-45	660

Tableau II-2. Température d'auto-inflammation en nuage du FeS en fonction de la granulométrie déterminée à l'aide du four BAM – d'après Amyotte et al [14].

I-2) Etude de l'énergie minimale d'inflammation

La détermination expérimentale de l'énergie minimale d'inflammation (EMI) a été abordée dans le chapitre 1. L'influence de la concentration ou de la masse de poudre (le volume de l'appareil de mesure étant fixe) sur l'énergie d'inflammation constitue l'un des principes de détermination de l'EMI (figure II-3).

Tout comme la TMI, ce paramètre permet de définir le positionnement et le domaine d'utilisation de certains appareils utilisables en présence de poussières combustibles [16].

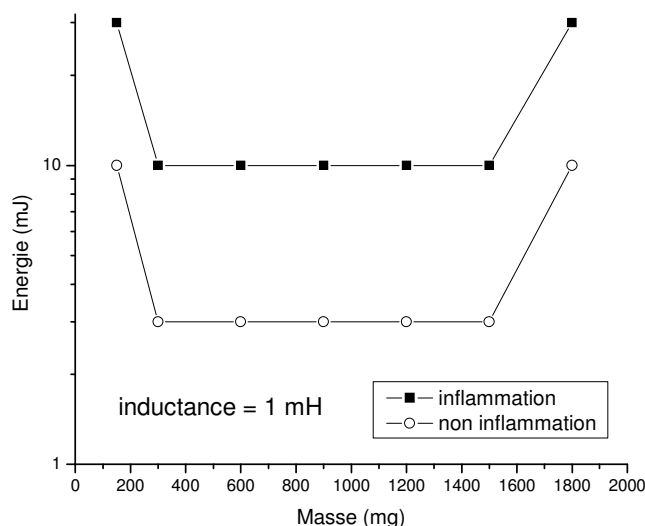


Figure II-3. Influence de la masse sur l'énergie d'inflammation du stéarate de magnésium ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$; 30 %HR).

Nos résultats expérimentaux sont confrontés à ceux de la bibliographie dans le tableau II-3. Ils ont été obtenus pour un temps de dispersion de la poussière de 120 ms.

Poudres	EMI expérimentales (mJ)	EMI issues de la bibliographie (mJ)
Aluminium Goodfellow	13 ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$) 30 % HR	15 – 160 ($d < 75 \mu\text{m}$) [9] 13 ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$) [11]
Polyéthylène PEHD Inéos	74 ($d_{50} = 46 \mu\text{m}$; 30 % HR) >1000 ($d_{50} = 176 \mu\text{m}$; 30 % HR)	30 ($d < 75 \mu\text{m}$) [9] 30 à 57 ($d < 150 \mu\text{m}$) [11]
Sucre glace Erstein	19 ($d_{50} = 46 \mu\text{m}$; 29 % HR) 14 ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$; 30 % HR)	30 ($d < 75 \mu\text{m}$) [11] [12]
Polystyrène Inéos	>1000 ($d_{50} = 392 \mu\text{m}$; 30 % HR)	15 – 40 ($d < 75 \mu\text{m}$) [9] 15 ($d < 150 \mu\text{m}$) [11]
Noir de Fumée Prolabo	> 1000 ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$; 30 % HR)	-
Caprolactame Honeywell	16 ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$; 30 % HR)	60 ($d < 150 \mu\text{m}$) [11]
Stéarate de Magnésium Fluka	4 ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$; 30 % HR)	-
Antibiotique	19 (30 % HR)	-
Niacine (tamisée) Lonza (test CaRo 2000/2001)	8]0 – 20[μm 12 [20 – 32 [μm 12 [32 – 50 [μm 12 [50 -63 [μm 49 $d > 63 \mu\text{m}$ (30 % HR)	12 ($d_{50} = 40 \mu\text{m}$)

Tableau II-3. Valeurs expérimentales de l'énergie minimale d'inflammation (EMI) de nuage de poussières.

Le tableau II-3 montre clairement que l'énergie minimale d'inflammation diminue avec la taille des particules. En effet plus les particules sont petites, plus la surface spécifique de la

poudre sera importante. La surface inflammable sera donc d'autant plus grande. Cette tendance est en accord avec les résultats de la bibliographie [17-18] qui donne la relation empirique de l'EMI en fonction de la taille des particules (d) suivante :

$$\text{EMI} = \alpha \cdot d^a \quad \text{Equation (1)}$$

où α est un paramètre qui est fonction de la poussière et a , un indice qui dépend de la taille des particules.

Le cas de la niacine montre qu'en deçà d'un certain diamètre de particules (50 μm), l'énergie minimale d'inflammation ne varie quasiment pas avec la taille des particules. Les particules deviennent plus cohésives et s'agglomèrent entre elles ce qui limite l'augmentation de la surface inflammable.

Tout comme pour la température minimale d'inflammation, la confrontation de nos résultats d'énergie minimale d'inflammation à ceux de la bibliographie reste difficile du fait que les données sont publiées sans informations concrètes et précises sur les conditions opératoires (distributions granulométriques, humidité ambiante, appareillages...). Selon Nagy et Verakis [13] l'énergie minimale d'inflammation augmenterait avec la teneur en eau de la poudre (études réalisées sur l'amidon de maïs et le charbon de Pittsburgh). C'est donc un paramètre à contrôler.

Le tableau II-3 ne permet également pas une comparaison directe avec nos résultats car nos échantillons et ceux de la bibliographie ne présentent pas les mêmes distributions granulométriques. Nous pouvons toutefois extrapoler (ou interpoler) les résultats et noter que la tendance exprimant l'influence de la taille des particules sur l'EMI est respectée.

I-3) La concentration minimale explosible

La connaissance de la concentration minimale explosible (CME) constitue un moyen de prévention des explosions de poussière. Tant que la concentration en poussière est maintenue en dessous de la concentration minimale explosible, l'explosion ne peut pas avoir lieu. La détermination de ce paramètre a été préalablement abordée dans le chapitre 1.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau II-4. Il est à signaler que la quasi-totalité de nos expériences ont débuté avec une concentration de 60 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et que le temps de dispersion a été fixé à 60 ms. Les estimations de la concentration minimale explosible que nous obtenons permettent de dégager certaines tendances.

En général, l'humidité rend difficile l'inflammation des particules ce qui augmente les valeurs de la concentration minimale explosible [13], [17]. Ce résultat n'est pas à généraliser car il dépend énormément du caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau utilisé. Nous observons que l'humidité relative n'a quasiment pas d'influence sur la concentration minimale explosible de l'aluminium (tableau II-4). Ce résultat est en accord avec l'isotherme d'adsorption de ce matériau qui montre que 100 g d'aluminium n'adsorbe que 0,5 g d'eau.

En revanche l'influence de la taille des particules est assez net sur la concentration minimale explosible. L'examen de la CME du polyéthylène en fonction de la taille des particules montre que plus les particules sont grosses et plus la concentration nécessaire pour générer une explosion est importante (Figure II-4) [15, 19-22]. Il est plus facile d'enflammer les petites particules et du fait de leur nombre plus important pour une concentration donnée, la propagation se fera plus facilement.

Le mélange de plusieurs tranches granulométriques présente une concentration minimale explosible plus proche de celle des fines que des grosses particules. La concentration minimale explosible d'un mélange dépend donc fortement de la proportion de fines qui le constitue [3].

Matériau	CME expérimentales (g/m ³)	CME issues de la bibliographie (g/m ³)
Caprolactame Honeywell France	≈ 30 (d ₅₀ = 20 μm ; 30 %HR)	70 [11]
Polypropylène Inéos	Pas d'explosion [60 – 2000] (d ₅₀ = 695 μm ; 30 %HR)	20 (d < 75 μm) [9] [11] 15 (d ₅₀ = 35 μm) [11] 200 (d ₅₀ = 162 μm) [11]
Polystyrène Inéos	500 – 750 (d ₅₀ = 392 μm ; 44 %HR)	15 – 20 [1] [11] 650 (d ₅₀ = 400 μm) [11]
Oxyde de Titane Millenium Chemical	Pas d'explosion [60 – 500] (d ₅₀ = 1,6 μm ; 45 %HR)	Non combustible
Antibiotique	< 60 (d ₅₀ = 20 μm ; 48 %HR)	Produit nouveau
Noir de fumée Prolabo	< 60 (d ₅₀ = 9 μm ; 30 %HR)	-
Niacine Lonza	< 60 (d ₅₀ = 25 μm ; 63 %HR)	-
Polyéthylène Inéos	(47 % HR) < 60 (d ₅₀ = 136 μm) 250 – 500 (d ₅₀ = 195 μm) 500 – 750 (d ₅₀ = 309 μm) 125 – 250 (non tamisé)	20 (d < 75 μm) [9] 10 [10] 15 (d ₅₀ = 62 μm) [11] 125 (d ₅₀ = 15 μm) [11] 30 (d ₅₀ = 295 μm) [11]
Sucre glace Erstein	≈ 50 (d ₅₀ = 10 μm ; 30 %HR) ≈ 50 (d ₅₀ = 22 μm ; séché) ≈ 50 (d ₅₀ = 25 μm ; 30 % HR) ≈ 70 (d ₅₀ = 45 μm ; 29 %HR) ≈ 70 (d ₅₀ = 80 μm ; 30 %HR)	15 (d < 150 μm) [11] 60 (d ₅₀ = 29 μm) [11] 45 (d < 75 μm) [12]
Aluminium Goodfellow	≈ 100 (d ₅₀ = 42 μm, séché) ≈ 40 (d ₅₀ = 27 μm, séché) ≈ 30 (d ₅₀ = 11 μm, séché) ≈ 30 (d ₅₀ = 7 μm, séché) ≈ 30 (d ₅₀ = 7 μm, 45 %HR) ≈ 30 (d ₅₀ = 7 μm, 89 %HR)	40 – 140 (d < 75 μm) [9] 30 (d ₅₀ = 22 μm) [10] 30 (d ₅₀ = 29 μm) [10] 30 (d ₅₀ = 32 μm) [10] 125 (d ₅₀ = 52 μm) [10] 250 (d ₅₀ = 71 μm) [10] 30 [11]

Tableau II-4. Valeurs expérimentales de la concentration minimale explosible (CME) de nuage de poussières.

L'influence de la taille des particules sur l'aluminium séché est la même que dans le cas du polyéthylène. Cependant en deçà d'un certain diamètre, il semblerait que la concentration minimale explosible soit constante (figure II-5). Cette même tendance est observée avec le sucre glace [3], [13], [15].

Le polypropylène n'a pas engendré d'explosion sur la plage 0 -2000 g.m⁻³ bien qu'il s'agisse d'un matériau combustible. L'analyse de sa distribution granulométrique montre que 90 % des particules de la poudre utilisée à un diamètre supérieur à 524 μm (d₁₀ = 524 μm). La proportion de grosses particules (d > 500 μm) est prédominante, le terme de poussières est

d'ailleurs ici usurpé [23-25]. En considérant les particules sphériques avec un diamètre $d_{50} = 695 \mu\text{m}$, on obtient une vitesse terminale de chute de 12,5 m/s en régime laminaire. Or pour la plupart des définitions données en introduction de ce travail, cet échantillon peut être difficilement considéré comme étant une poussière. En définitive, plus les particules sont grosses, plus la mise en suspension est difficile. L'inflammation est aussi difficile du fait d'une surface spécifique moins importante.

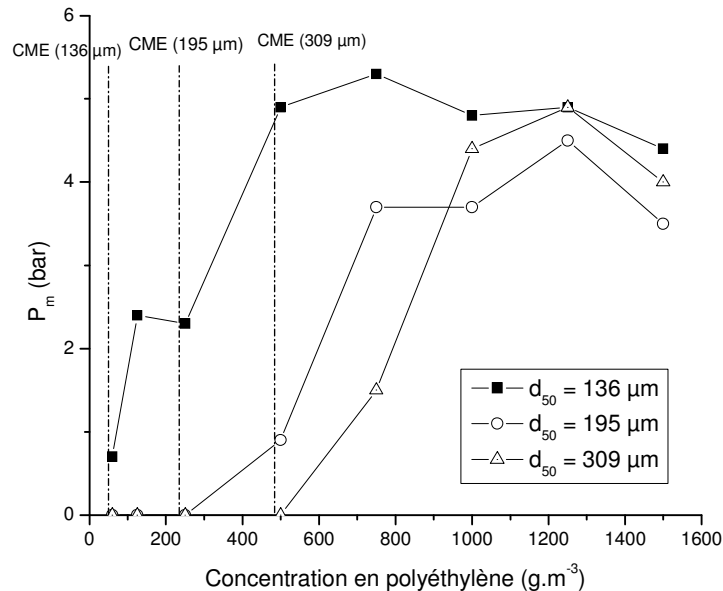


Figure II-4. Influence de la granulométrie sur la CME du polyéthylène.

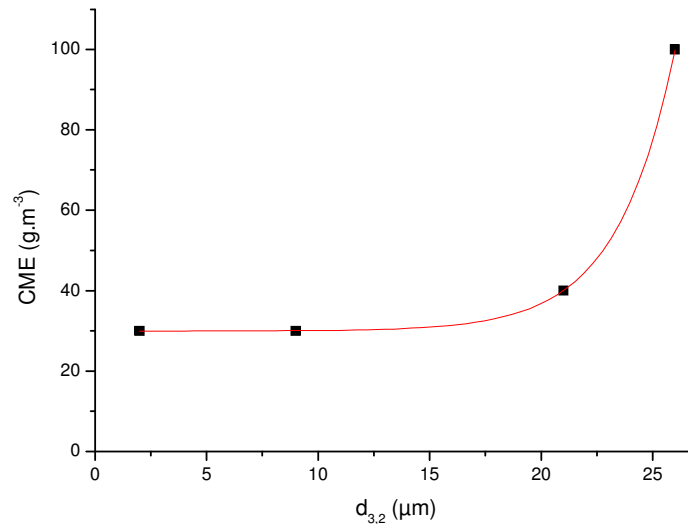


Figure II-5. Influence de la granulométrie sur la CME de l'aluminium.

Une fois de plus la comparaison de nos résultats et de ceux de la bibliographie est difficile car la distribution granulométrique ou l'humidité relative sont souvent omises. De plus, les méthodes et appareillages de détermination de la concentration minimale explosible varient d'un auteur à l'autre.

Certains auteurs proposent différentes conditions à réunir afin de standardiser la mesure de la concentration minimale d'une poudre [26]. Ils ont procédé à la comparaison des deux méthodes de détermination de ce paramètre : American Society for Testing and Materials (ASTM) et International Electrotechnical Commission (IEC). La principale différence entre ces deux méthodes est l'appareillage de mesure. L'IEC utilise la sphère de 20 litres décrite dans le chapitre I. L'ASTM utilise également une sphère de 20 litres provenant du bureau des mines des Etats-Unis (USBM) dont le réservoir de dispersion est de 17 litres, la pression de dispersion est de 9 bars, le temps de dispersion est de 400 ms et l'énergie d'inflammation est de 2,5 ou 5 kJ. Ils obtiennent des valeurs de la concentration minimale explosible par la méthode IEC 20 à 50 % plus faible que la méthode ASTM. Ils recommandent l'utilisation d'une énergie d'inflammation de 2,5 kJ dans la sphère de 20 litres pour la détermination. En effet, dans cette configuration, les résultats obtenus sont en concordance avec ceux obtenus avec des appareillages plus volumineux (sphère de 1 m³). Lorsque l'énergie des allumeurs est importante vis-à-vis du volume de l'enceinte, il se produit une combustion locale intense donnant l'apparence d'une explosion sans que la majorité du combustible ne soit consommée [27-29]. Il s'agit du phénomène dit de « overdriving ».

L'utilisation d'une énergie standard de 10 kJ dans une sphère de 20 litres aura une probabilité plus grande d'engendrer ce phénomène, ce qui tendrait à affaiblir les valeurs de la concentration minimale explosible.

Comme nous l'avons vu tout le long de cette partie, l'inflammation des poussières est fortement influencée par les paramètres cités précédemment. Nous recommandons que les résultats relatifs à l'inflammation d'une poussière (température et énergie minimale d'inflammation ainsi que la concentration minimale explosible) soient présentés avec certains paramètres expérimentaux. Il s'agit notamment de la granulométrie précise de l'échantillon, de l'humidité et du temps de dispersion de la poussière.

II) L'EXPLOSION DES POUSSIÈRES

Nous nous sommes attelés, durant nos travaux, à étudier différents types d'explosions de poussières. Ainsi des poussières métalliques comme l'aluminium, les poussières organiques tel le sucre glace, les poussières organiques synthétiques comme le polyéthylène et des produits pharmaceutiques telle la niacine ont été utilisés.

Comme précédemment souligné, nous nous sommes intéressés aux quatre paramètres suivants : la granulométrie, la concentration, l'humidité et la présence de solvant. Bien évidemment, d'autres paramètres tels l'énergie d'inflammation [30], la pression initiale [22], [31-32], la température initiale [19], la turbulence [30] influent sur l'explosivité des poussières. Ces paramètres seront maintenus constants durant tous nos travaux. Ainsi on travaillera toujours à pression atmosphérique avec une température initiale à 17 °C. La turbulence matérialisée par le paramètre t_v sera maintenue à 60 ms et l'énergie d'inflammation sera toujours de 10 kJ.

Notre étude se focalisera sur les deux grandeurs caractéristiques d'une explosion de poussières que sont la pression maximale (P_m) et la vitesse maximale d'accroissement de la pression (dP/dt_m).

II-1) L'influence de la concentration

La concentration de poussières joue un rôle prépondérant sur la violence des explosions. Cette influence prend effet au-delà d'une concentration limite appelée concentration minimale explosible, CME (voir partie « Inflammation des poussières », chapitre 2).

Au-delà de cette concentration, on constate que la pression maximale P_m et la vitesse maximale d'accroissement de la pression dP/dt_m croissent avec la concentration. Ces deux paramètres atteignent ensuite un maximum qui n'est pas forcément à la même concentration. Puis P_m et dP/dt_m décroissent avec la concentration [3], [18-19], [21, 25-27], [30-33] (figures II-6a et II-6b).

Aux basses concentrations, le combustible est en défaut vis-à-vis de l'oxygène présent dans la sphère. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, deux types de mécanismes réactionnels sont observés lors d'une explosion de poussières. Il s'agit soit d'une pyrolyse avec émission de gaz souvent combustibles formant autour de chaque particule un mélange explosif qui s'enflamme pour les matières organiques, soit d'une oxydation de surface prépondérante pour les poussières métalliques. Aux basses concentrations, c'est soit la concentration de gaz combustibles qui est faible (en dessous de la concentration stoechiométrique : « mélanges pauvres »), soit la surface réactionnelle qui n'est pas suffisante pour adsorber l'intégralité de l'oxygène. Plus la concentration du matériau est grande, plus celles des gaz combustibles et de la surface réactive le sont également. P_m et dP/dt_m croissent jusqu'à ce que les conditions stoechiométriques réelles soient atteintes. Les concentrations les plus explosives aux maxima de P_m et dP/dt_m (notés respectivement P_{max} et dP/dt_{max}) sont toujours supérieures à la concentration stoechiométrique théorique dû fait d'un rendement de réaction assez faible [11]. Au-delà de ces concentrations, P_m et dP/dt_m diminuent avec la concentration car l'oxygène est en défaut vis-à-vis du combustible. Le mélange est qualifié de « riche ». Cette décroissance se poursuit jusqu'à ce qu'on atteigne la concentration maximale explosive, au-delà de laquelle aucun phénomène explosif ne se produit.

L'examen des figures II-6a et II-6b montre que les valeurs les plus élevées des grandeurs caractéristiques du noir de carbone ayant un diamètre médian de 9 μm , soit 7,3 bars et 225 bars.s⁻¹, sont obtenues pour une concentration en poudre (C_{max}) de 250 g.m⁻³. La concentration stoechiométrique du carbone vis-à-vis de l'oxygène présent dans la sphère est de 100 g.m⁻³. En appliquant la loi cubique, la valeur de K_{st} est alors de 61 bar.m.s⁻¹. Le noir de carbone ayant un diamètre médian de 9 μm est qualifiée de St1 et l'explosion engendrée peut être qualifiée de faible.

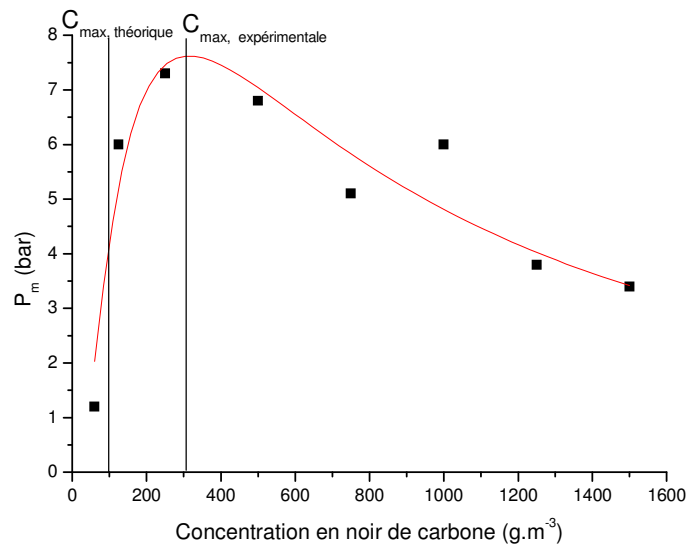


Figure II-6a. Valeurs de la pression maximale en fonction de la concentration en poudre de noir de carbone ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$; 30 % HR).

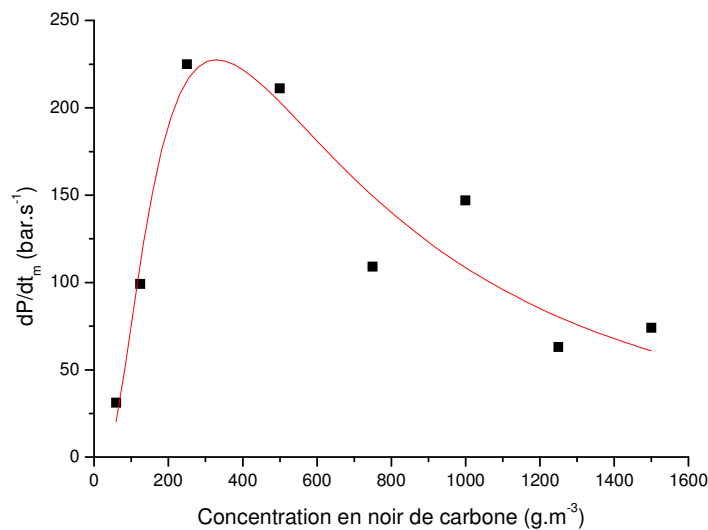


Figure II-6b. Valeurs de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la concentration en poudre de noir de carbone ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$; 30 % HR).

La détermination de P_{max} et dP/dt_{max} n'est pas toujours très franche et l'atteinte des maxima n'est pas systématique car certains produits présentent des concentrations les plus explosives (C_{max}) qui sortent de la gamme de l'utilisation de la sphère. Cette gamme dépend de la masse volumique du produit et du comportement du produit vis-à-vis de son oxydation (cas des métaux). Si le produit est peu dense (masse volumique inférieure à 1000 kg.m^{-3}), le volume qu'il occupe dans le réservoir de 0,6 litre devient rapidement important. Delepine [34] a montré que, pour des poussières de stéarate de magnésium, pressuriser le réservoir à 20 bars n'était plus suffisant pour que l'explosion ait lieu à pression atmosphérique et que le nombre de moles d'oxygène disponible était restreint. Comme mentionnée dans l'introduction générale, une explosion de poussières métalliques est une réaction exothermique d'oxydation

de surface. Contrairement aux produits des explosions de poussières organiques qui sont généralement gazeux, ceux des explosions de poussières métalliques sont solides et se forme sur la surface réactive. On imagine donc que le rendement d'une telle réaction sera assez faible d'autant plus que l'aluminium est assez dense ($\rho = 2700 \text{ kg.m}^{-3}$). La concentration la plus explosive (C_{max}) sera donc élevée. Dans ce cas, nous ne visualisons que la phase ascendante de la courbe (Figures II-7a et II-7b).

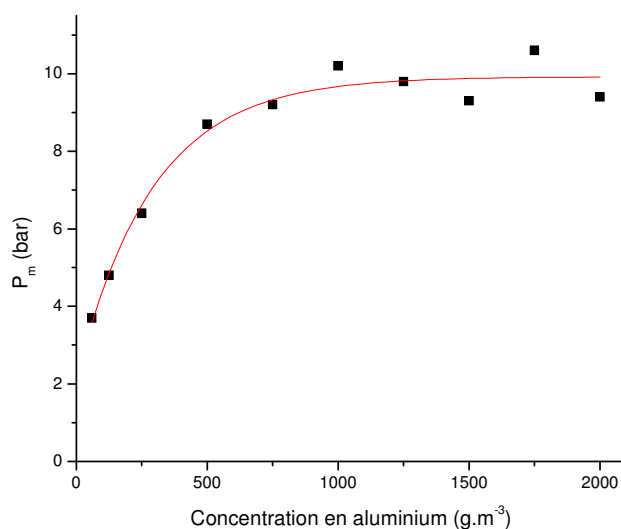


Figure II-7a. Valeurs de la pression maximale en fonction de la concentration en poudre d'aluminium ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$; 37 % HR).

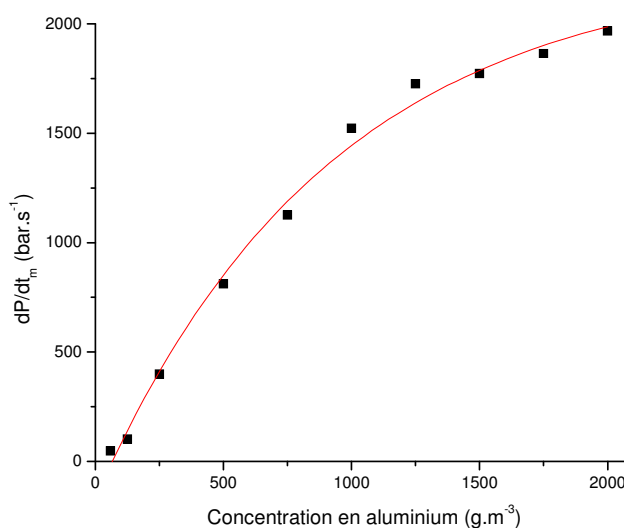


Figure II-7b. Valeurs de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la concentration en poudre d'aluminium ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$; 37 % HR).

En outre, certains auteurs [35-36] ont montré que pour de très fines poudres d'aluminium ($< 1 \mu\text{m}$) il existe des réactions possibles avec l'azote conduisant à la formation d' AlN , à partir de 600°C . Dans un tel cas de figure, la concentration d'aluminium nécessaire pour atteindre la stoechiométrie sera plus importante.

II-2) L'influence de la granulométrie

La taille des particules est un paramètre très important dans l'explosion des poussières. Les nuages de poussières se forment d'autant plus facilement et sont d'autant plus stables que les particules qui les constituent sont fines, en raison de leurs faibles vitesses de sédimentation (loi de Stokes).

L'influence de la taille des particules a été étudiée sur l'aluminium, le sucre glace et le polyéthylène. Les distributions granulométriques des échantillons que nous avons utilisés sont en annexe 2. Les échantillons seront caractérisés avec le diamètre moyen en volume de la distribution d_{50} . Cependant l'interprétation des différents résultats se fera sur l'ensemble de la distribution granulométrique des différents échantillons et avec le diamètre de Sauter qui intègre la surface spécifique du matériau.

Le lecteur devra garder en mémoire que les distributions granulométriques sont en volume (mesure du Mastersizer) et donc que la proportion, en terme de nombre, des petites particules est plus importante qu'il n'y paraît (figure I-3d).

Pour les trois matériaux utilisés, nous constatons que plus les particules sont petites et plus la pression et la vitesse de montée en pression sont importantes (figures II-8a et II-8b). Cette tendance est plus marquée sur dP/dt_m [20-22], [33], [37].

Les résultats montrant l'influence de la taille des particules sur les caractéristiques explosives des produits utilisés sont en annexe 8.

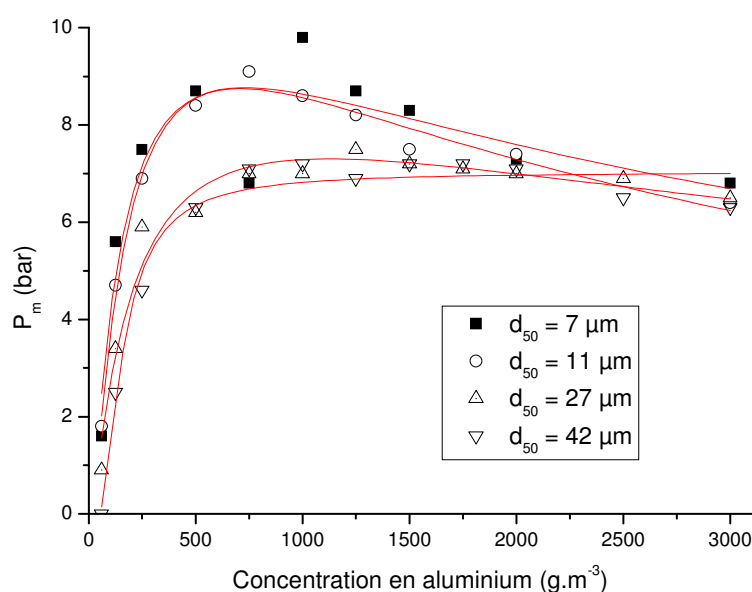


Figure II-8a. Influence de la taille des particules sur P_m de l'aluminium.

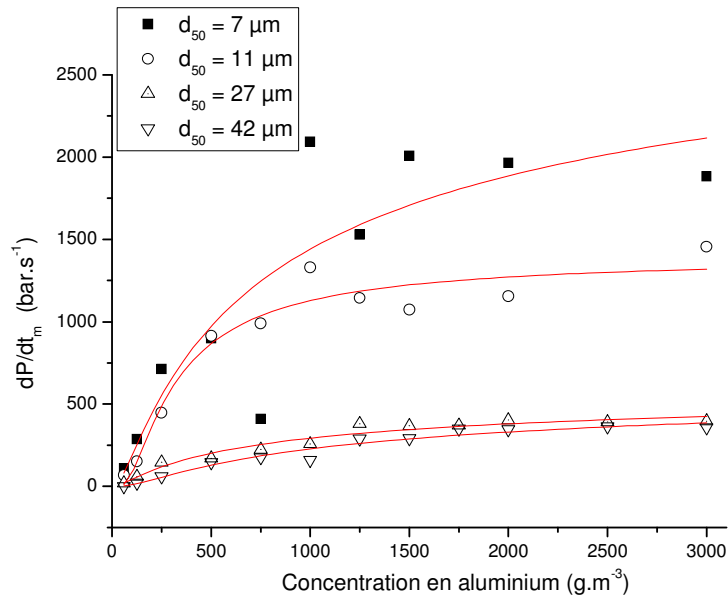
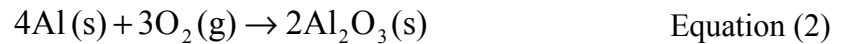


Figure II-8b. Influence de la taille des particules sur dP/dt_m de l'aluminium.

Ces évolutions peuvent être expliquées en observant la réaction d'oxydation qui se produit lors de l'explosion de poussières d'aluminium :



C'est une réaction hétérogène dont le rendement et la vitesse dépendent de la quantité d'oxygène initiale et de la surface réactive disponible. L'expression de la vitesse de réaction est la suivante [38] :

$$\text{Vitesse} = \text{Surface} \cdot r_{is} \quad \text{Equation (3)}$$

Plus les particules sont fines et plus la surface spécifique du matériau sera importante. Nous aurons donc, pour une même concentration d'aluminium dans la sphère, une surface réactive et par conséquent une vitesse de réaction plus importante pour de petites particules. Il en résulte que dP/dt_m augmente quand la taille des particules diminue. La caractéristique granulométrique liée à la surface spécifique est le diamètre de Sauter ou diamètre moyen en surface $d_{3,2}$. Ce paramètre est inversement proportionnel à la surface spécifique. Nous observons sur la figure II-9b une première phase de croissance rapide de dP/dt_m avec la surface spécifique de l'aluminium, suivi d'un ralentissement progressif de cette croissance vers une asymptote. Cette asymptote est probablement due au fait qu'en deçà d'un certain diamètre, les particules deviennent plus cohésives et s'agglomèrent entre elles [15].

En ce qui concerne le sucre glace et le polyéthylène, qui sont des composés organiques, l'explosion est précédée d'une pyrolyse du matériau avec émission de gaz combustibles formant un mélange explosif qui s'enflamme. La vitesse d'émission de ces gaz sera d'autant plus importante que la surface spécifique le sera également [39]. Par conséquent on aboutit à la même conclusion qu'avec l'aluminium.

La lente décroissance de P_m avec la taille des particules observée avec les différents matériaux étudiés montre que ce paramètre est plus relié à la thermodynamique du système qu'à la cinétique (la figure II-9a présente le cas de l'aluminium). Cette décroissance de P_m est la conséquence de l'augmentation des pertes thermiques lorsque la taille des particules augmente. Selon certains auteurs [39] les pertes radiatives et convectives de la flamme d'explosion au travers la structure de la sphère et du système de refroidissement de celle-ci augmentent lorsque le temps de combustion est plus important. La figure II-10a montre la variation du temps de combustion en fonction de la taille des particules d'aluminium (annexe 9). Ce temps de combustion correspond à la durée entre l'activation des inflammateurs et l'atteinte du maximum de pression. Plus les particules sont grosses et plus le temps de combustion est important. Cette tendance était prévisible car le temps de combustion est inversement proportionnel à la vitesse de montée en pression de la réaction (figure II-10b).

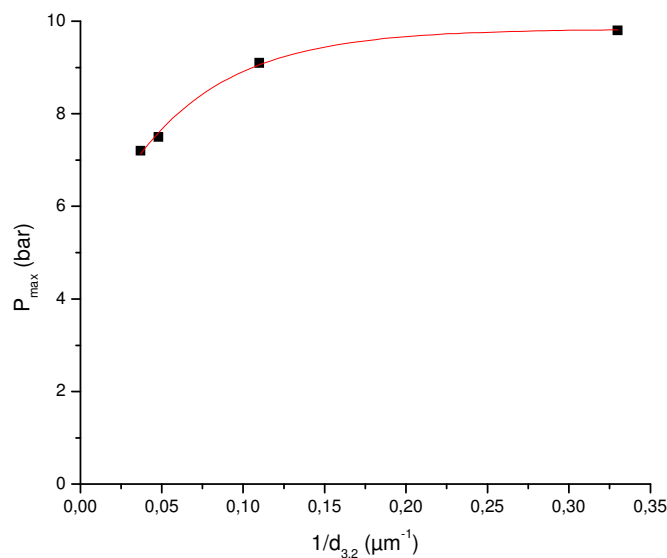


Figure II-9a. Influence de la surface spécifique sur P_{max} de l'aluminium.

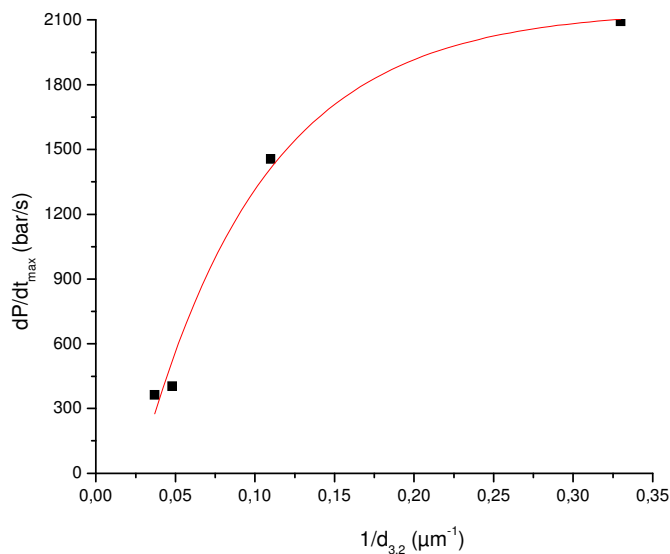


Figure II-9b. Influence de la surface spécifique sur dP/dt_{max} de l'aluminium.

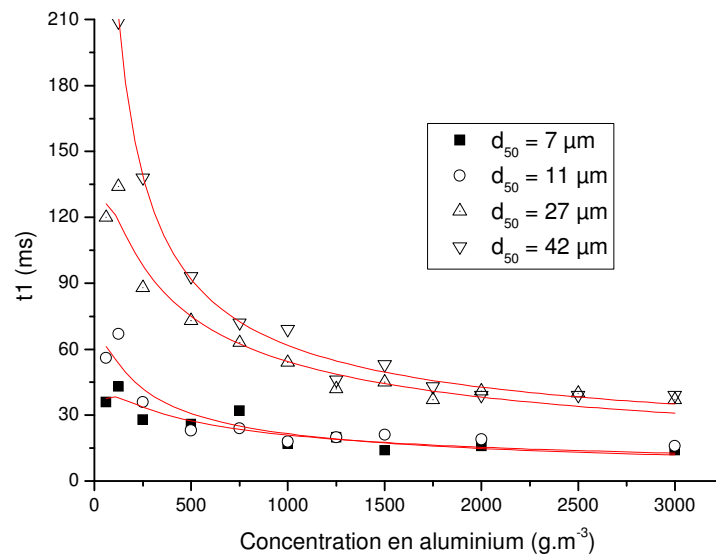


Figure II-10a. Influence de la granulométrie sur le temps de combustion de l'aluminium.

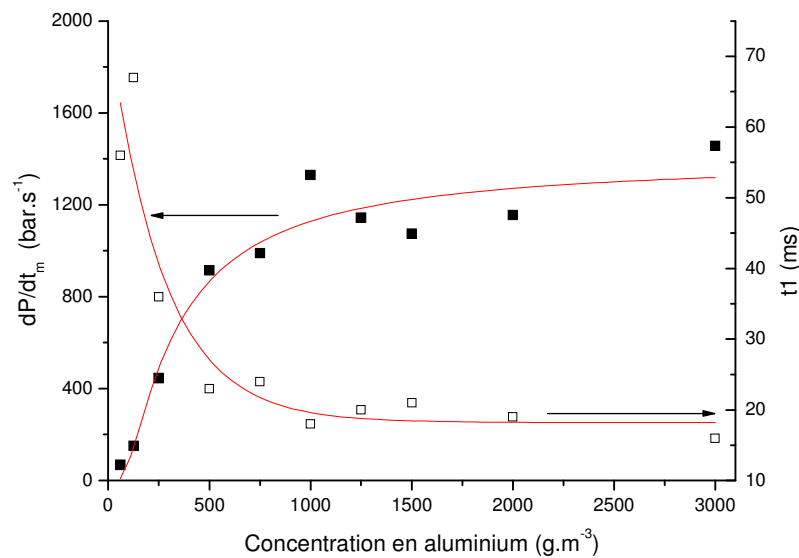


Figure II-10b. Relation entre la vitesse de montée en pression et le temps de combustion de l'aluminium ($d_{50} = 11 \mu\text{m}$).

Pour les composés organiques, certains auteurs [39] ont montré que pour de fortes concentrations (plus de 500 g/m^3), la pyrolyse des matériaux est incomplète et plus les particules sont grosses, plus la fraction d'éléments non volatils est importante. Ces éléments ne participant pas à la combustion absorbent une fraction non négligeable de l'énergie libérée. Par conséquent on observe une décroissance de P_m lorsque la taille des particules augmente. A titre indicatif les concentrations les plus explosives (C_{max}) du sucre glace et du polyéthylène sont supérieures à 750 g/m^3 .

On peut noter que la C_{max} de nos différents matériaux diminue lorsque la taille des particules diminue également (figure II-11a). En effet plus les particules sont fines et plus elles sont

réactives soit en offrant une surface importante dans le cas d'une oxydation ou soit en émettant facilement une plus grande quantité de gaz pour les composés organiques.

Nous pouvons constater également sur les figure II-8 (a et b) que l'écart entre les P_m et dP/dt_m des distributions ayant les diamètres $d_{50} = 27 \mu m$ et $d_{50} = 42 \mu m$ est très faible.

En examinant attentivement les distributions granulométriques, nous nous rendons compte que les diamètres d_{10} (respectivement 12 et 13 μm) et $d_{3,2}$ (respectivement 21 et 26 μm) des deux distributions granulométriques citées ci-dessus sont très proches. Ce résultat montre que les explosions de poussières d'aluminium sont pilotées par la proportion de fines particules. Cette tendance a déjà été remarquée par certains auteurs [3] sur d'autres poussières.

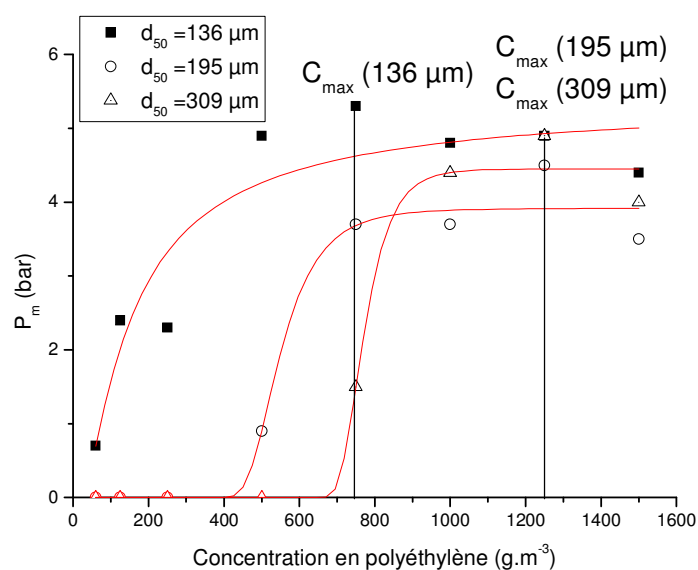


Figure II-11a. Influence de la granulométrie sur P_m du polyéthylène.

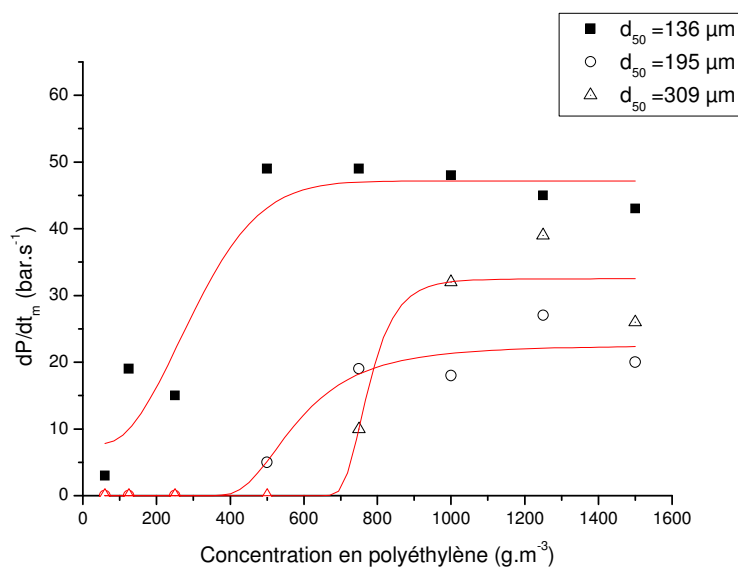


Figure II-11b. Influence de la granulométrie sur dP/dt_m du polyéthylène.

Les figures II-11a et II-11b montrent qu'au-delà de $750 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, il est difficile de dégager une tendance pour le polyéthylène vis-à-vis de la granulométrie, surtout pour les échantillons ayant 195 et 309 μm de diamètre médian. En effet, aux grandes concentrations et pour ces tailles de particules, la mise en suspension devient difficile et la proportion des grandes particules commence à mitiger fortement l'explosion. Comme nous l'avons vu dans cette partie l'influence de la taille des particules revient à étudier l'influence de la surface spécifique. Implicitement, nous avons effectué deux hypothèses afin de relier les deux paramètres précédemment cités. Les particules sont quasiment sphériques et elles présentent une surface lisse. Les observations au microscope électronique à balayage du polyéthylène (figure I-4 du chapitre 1) montre que la deuxième hypothèse est loin d'être respectée et que la surface de nos particules présente une rugosité importante. Cette rugosité pourrait expliquer l'enchevêtrement des courbes de la figure II-11b. De plus, la distinction des résultats pour ces deux dernières distributions granulométriques n'est plus possible car les niveaux d'incertitudes de la sphère qui sont de 7 % sur P_m et de 21 % sur dP/dt_m sont atteints (chapitre 1).

II-3) Les influences de la teneur en eau de la poudre et de l'humidité de l'atmosphère explosive

L'étude de l'humidité sur les explosions de nos poussières a été faite suivant deux voies afin de mettre en exergue les différentes influences de l'eau sur les explosions de poussières.

i) La première méthode consiste à faire varier l'humidité relative de l'atmosphère en contact avec l'échantillon de poudre sèche et de laisser le temps à l'équilibre de sorption de se réaliser. L'humidité relative de l'atmosphère à l'équilibre correspond alors à l'activité de l'eau de la poudre. Ces expériences sont réalisées dans une boîte à gants et permettent de vérifier l'impact éventuel de l'activité de l'eau sur la nature des matériaux testés. L'humidité est régulée comme indiqué dans le paragraphe II-2 du chapitre 1. A titre de rappel, les figures I-5a et I-5b présentent les isothermes de sorption à 25 °C du sucre glace et de l'aluminium. Les explosions sont ensuite réalisées en atmosphère sèche et contrôlée.

ii) La deuxième possibilité revient à modifier l'atmosphère dans laquelle se déroule l'explosion en injectant à la fois la poudre sèche et de la vapeur d'eau au sein de la sphère de 20 litres. Cette option permet de vérifier l'effet de l'eau sur l'inflammation des matériaux et la propagation du front de flamme sans modifier la poussière à étudier (saturation des sites surfaciques, agglomération, hydrolyse...).

Le lecteur trouvera les différents protocoles liés à ces expériences aux paragraphes II-3 et V-3 du chapitre 1.

II-3-1) Influence de l'activité de l'eau

Les figures II-12 (a et b) présentent les résultats relatifs à l'étude de l'activité de l'eau sur les explosions de poussière de sucre glace. Il semblerait que l'activité de l'eau, dans la gamme 0,1 - 0,5, augmente l'explosivité du sucre glace. Cette tendance a été observée pour différentes tailles de particules et à différentes concentrations. P_m et dP/dt_m sont quasiment constant sur cette gamme. Ce résultat est en accord avec l'isotherme de sorption du sucre (figure I-5a) qui montre que la quantité d'eau adsorbée varie peu entre $a_w = 0,1$ et $a_w = 0,5$ (de 0,22 à 0,45g d'eau pour 100 g de sucre).

Nous observons également une forte baisse de l'explosivité du sucre à $a_w = 0,75$. A contrario, l'isotherme de sorption commence à croître. La quantité d'eau adsorbée est de 1,7 g pour 100 g de sucre sec.

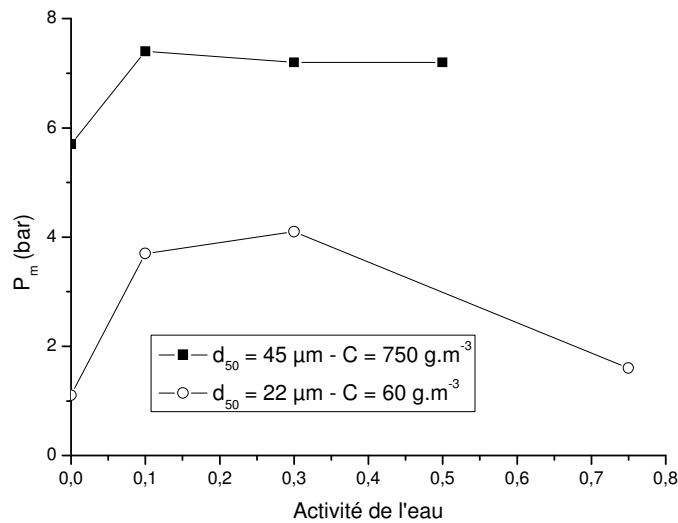


Figure II-12a. Influence de l'activité de l'eau sur P_m du sucre glace.

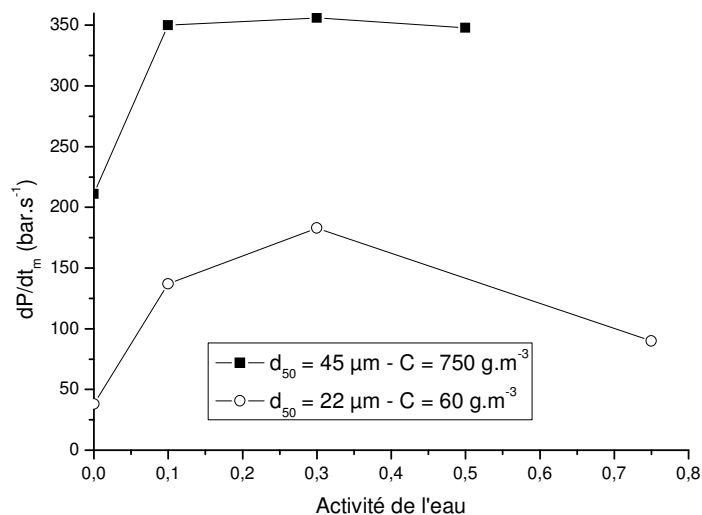


Figure II-12b. Influence de l'humidité relative sur dP/dt_m du sucre glace

Une explication à l'augmentation de l'explosivité du sucre glace dans la gamme 0,1 - 0,5 de l'activité de l'eau peut être obtenue en considérant les phénomènes de la maturation du sucre [40] et de l'inversion du saccharose. L'eau, influençant l'adsorption des gaz, crée une couche saturée en oxygène autour des particules appelée « sirop ». Pour des activités de l'eau importantes, on peut ainsi produire du glucose et du fructose par inversion du saccharose. Ces deux molécules sont plus labiles et donc plus aptes à réagir que le saccharose. Cependant, augmenter la teneur en eau dans la poudre peut inhiber l'explosion. En effet, le rôle de l'eau est multiple. Sa présence à la surface ou à l'intérieur du sucre ne facilite pas l'inflammation et tend à favoriser l'agglomération des particules. L'eau utilise également une partie de l'énergie libérée par la source d'ignition pour se vaporiser et réchauffer sa vapeur. Enfin, la génération de vapeur diminue la proportion d'oxygène présente dans l'atmosphère.

Il est donc normal d'observer une décroissance de l'explosivité du sucre à $a_w = 0,75$. Il n'a pas été possible d'aller au-delà de cette valeur car le sucre glace prend en masse.

Les figures II-13(a et b) présentent l'influence de l'activité de l'eau sur la violence des explosions de l'aluminium.

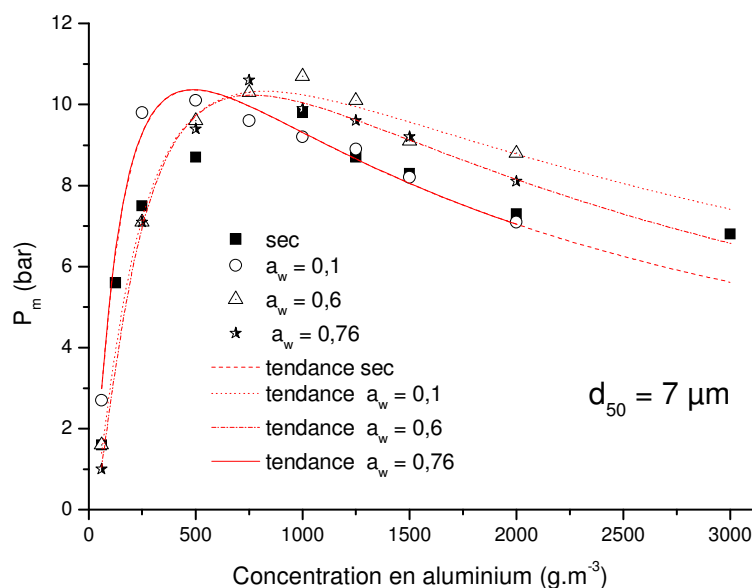


Figure II-13a. Influence de l'activité de l'eau sur les explosions d'aluminium $-P_m$.

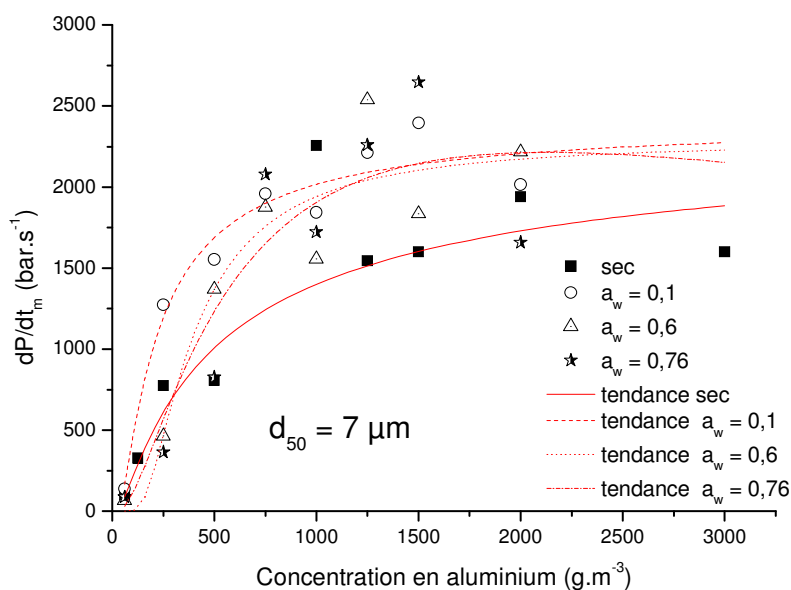


Figure II-13b. Influence de l'activité de l'eau sur les explosions d'aluminium $-dP/dt_m$.

Nous pouvons constater sur ces figures que l'activité de l'eau influe manifestement sur les explosions d'aluminium, en particulier sur le dP/dt_m . Pour des activités de 0,1 ; 0,6 et 0,76 ; la pression maximale P_m et la vitesse maximale de montée en pression dP/dt_m sont plus importantes que les valeurs obtenues avec de l'aluminium séché. Cet effet promoteur peut s'expliquer par la réaction de l'eau sur l'aluminium (Equation 4) [35]. En effet, cette réaction conduit à la formation d'hydrogène dont l'explosion est plus rapide et plus violente que celle

de l'aluminium seul. Il se produit donc dans la sphère une explosion de mélanges hybrides aluminium – hydrogène.



En général, l'humidité est considérée comme inhibiteur d'explosion [1], [13]. Il ne faut donc pas généraliser cette idée et vérifier les éventuelles réactions susceptibles de se produire entre l'eau et la poudre mise en jeu.

Nous observons également sur les figures II-13 (a) et (b) que les explosions à $a_w = 0,6$ et $0,76$ présentent quasiment la même violence. Ce résultat est en adéquation avec l'isotherme de sorption de la vapeur d'eau dans l'aluminium (figure I-5b chapitre I) qui montre que la teneur en eau de l'échantillon d'aluminium à $a_w = 0,6$ et $0,76$ est constante et vaut $0,53 \text{ g d'eau pour } 100 \text{ g d'aluminium sec}$. Ainsi pour une concentration d'aluminium de 2000 g.m^{-3} dans la sphère, ce qui correspond à 40 g de produit, l'hydrogène dégagé n'excèdera pas $1,6\%$ volumique dans la sphère. La limite inférieure d'explosivité (LIE) de l'hydrogène est de 4% vol dans l'air.

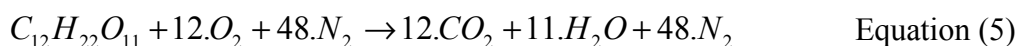
L'action de l'hydrogène se manifesterait probablement plus au niveau de la propagation de l'explosion que de l'ignition.

II-3-2) L'influence de l'humidité de l'atmosphère explosive

Les explosions en atmosphère humide de nos produits séchés sont en général moins violentes qu'en atmosphère sèche. Les figures II-14a ; II-14b et II-15a ; II-15b présentent l'influence de la vapeur d'eau sur la violence des explosions de polyéthylène et de sucre glace.

On constate que la quantité d'eau injectée a peu d'influence sur la violence des explosions de polyéthylène et de sucre glace (variations de l'ordre de 9% sur la pression et de 20% sur la vitesse de montée en pression). Une légère décroissance de P_m et dP/dt_m est perceptible, ce qui est probablement dû au fait qu'en augmentant le pourcentage de vapeur d'eau dans l'atmosphère, la proportion d'oxygène diminue.

L'eau absorbe également une partie de l'énergie libérée par la réaction pour se réchauffer. Mais les quantités d'eau étant très faibles, les écarts entre les différentes valeurs restent dans le domaine de l'incertitude de mesure. Dans le cas du sucre glace ($C = 400 \text{ g.m}^{-3}$) nous avons estimé l'influence de la quantité injectée sur la température adiabatique de flamme. Ce calcul se base sur l'équation bilan de la réaction de combustion du sucre et sur un bilan thermique.



$$n_{\text{sucre}} X \cdot \Delta_r^0 H_{\text{sucre}} - n_{\text{eau}} \cdot \lambda_{\text{eau}} = \int_{T_0}^{T_{\text{adiabatique}}} (n_{\text{gaz}} \cdot C_{v, \text{gaz}} + n_{\text{sucre}} (1 - X) C_{p, \text{sucre}}) dT \quad \text{Equation (6)}$$

Les capacités calorifiques des différents gaz utilisés dépendent de la température [41]. Selon nos calculs, la présence de $0,3 \text{ ml}$ d'eau dans la sphère (volume de saturation à 17°C dans une enceinte de 20 litres) abaisse la température adiabatique de flamme d'une cinquantaine de degrés. Cette baisse correspond à une décroissance de la pression de l'ordre de $0,2 \text{ bar}$. Cependant l'introduction d'eau dans la sphère revient à augmenter le nombre de moles de gaz en son sein et par conséquent d'augmenter la pression. Ainsi, la présence de $0,3 \text{ ml}$ d'eau devrait également conduire à une augmentation de la pression de $0,17 \text{ bar}$ lorsqu'on atteint la

température adiabatique de flamme. Au final, on doit s'attendre à une très faible influence de l'humidité relative sur l'explosivité du sucre glace [figure II-15(a et b)].

Pour le polyéthylène, nous avons observé qu'à un volume équivalent à 3 fois la saturation, les caractéristiques explosives augmentaient légèrement ($\Delta P_m = 0,3$ bar et $\Delta dP/dt_m = 5$ bar.s⁻¹). Ce résultat est probablement dû à une prépondérance de l'augmentation du nombre de moles de gaz sur l'abaissement de la température adiabatique de flamme. Nous estimons par le calcul cette augmentation de l'ordre de $\Delta P_m = 0,1$ bar.

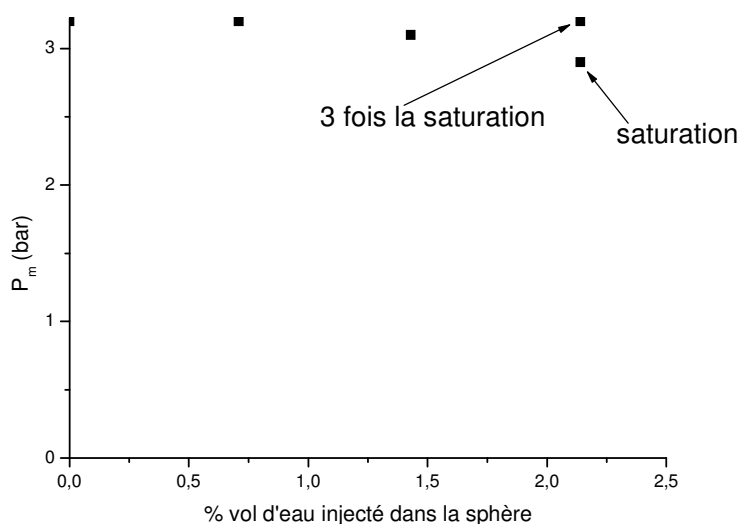


Figure II-14a. Influence de l'humidité sur les explosions de polyéthylène- P_m ($136 \mu\text{m}$ et $C = 250 \text{ g.m}^{-3}$).

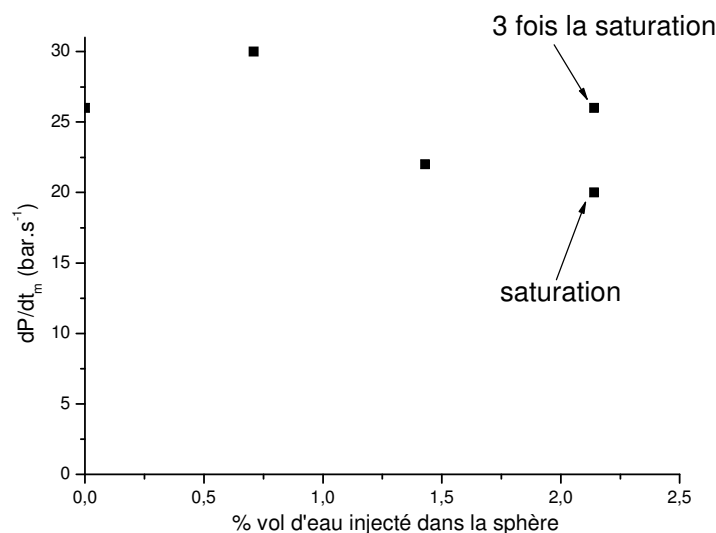


Figure 14b. Influence de l'humidité sur les explosions de polyéthylène- dP/dt_m ($136 \mu\text{m}$ et $C = 250 \text{ g.m}^{-3}$).

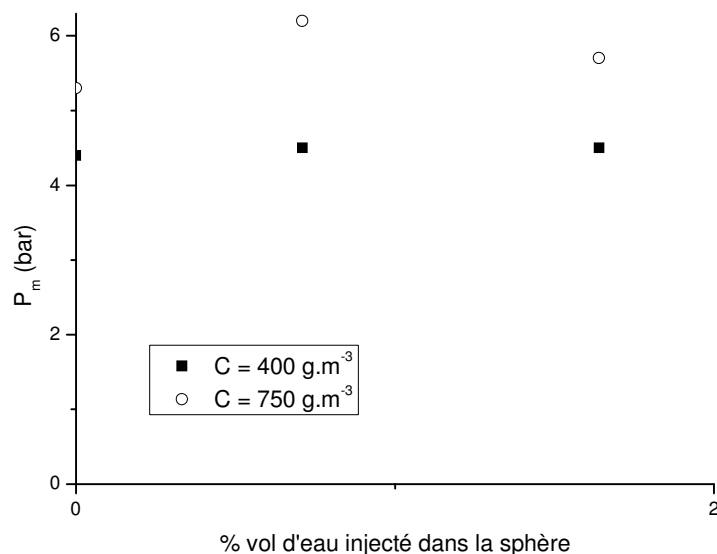


Figure II-15a. Explosions de sucre glace en atmosphère humide – P_m ($d_{50} = 25 \mu\text{m}$).

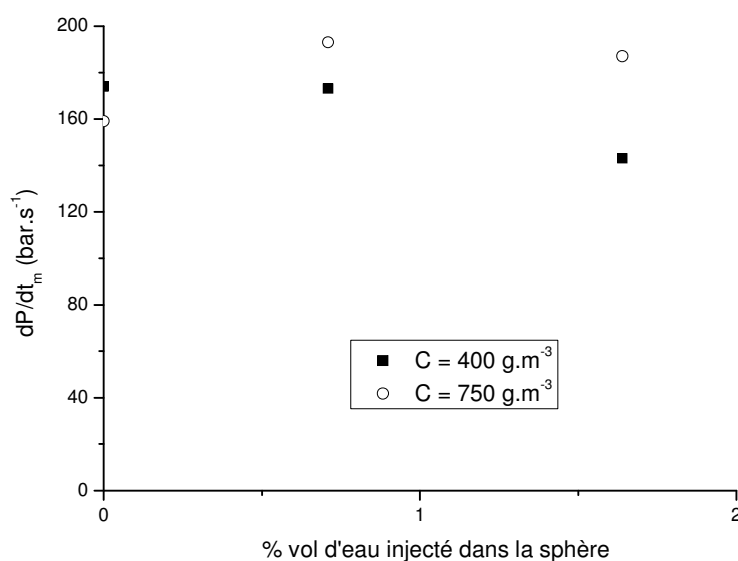


Figure II-15b. Explosions de sucre glace en atmosphère humide – dP/dt_m ($d_{50} = 25 \mu\text{m}$).

L'influence de la quantité d'eau injectée sur la violence des explosions d'aluminium est beaucoup plus perceptible que dans les cas précédents (figures II-16a et II-16b).

On constate une nette décroissance de P_m et de dP/dt_m . Nous pouvons supposer que cette nette influence vient de la différence de mécanisme réactionnel entre l'aluminium et les matériaux organiques (polyéthylène et sucre glace). La présence des molécules doit perturber l'oxydation en surface de ce métal. Certes, les molécules d'eau n'ont pas le temps nécessaire pour s'adsorber à la surface des particules, ce qui rend difficile la réaction de l'équation (4), mais les quantités d'eau mis en jeu semblent suffisamment significatives pour consommer une partie de l'énergie de la réaction et rendre difficile l'ignition ce qui allonge le temps de combustion surtout pour des concentrations en aluminium faibles (figure II-17).

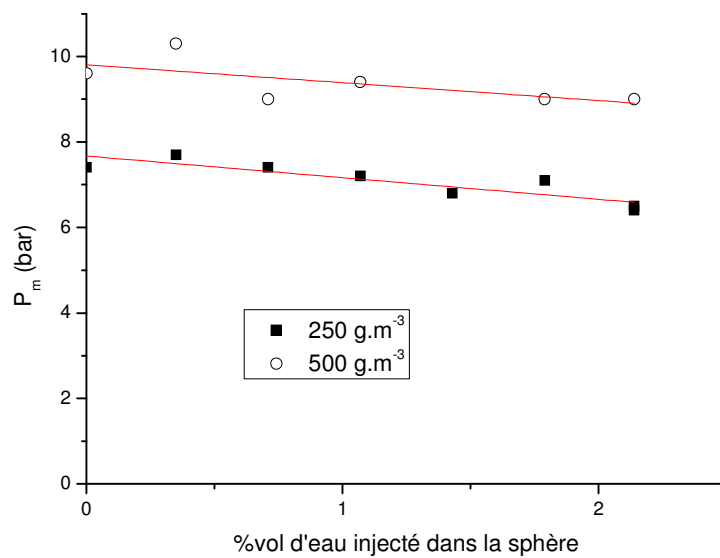


Figure II-16a. Explosions d'aluminium en atmosphère humide - P_m ($d_{50} = 7 \mu m$).

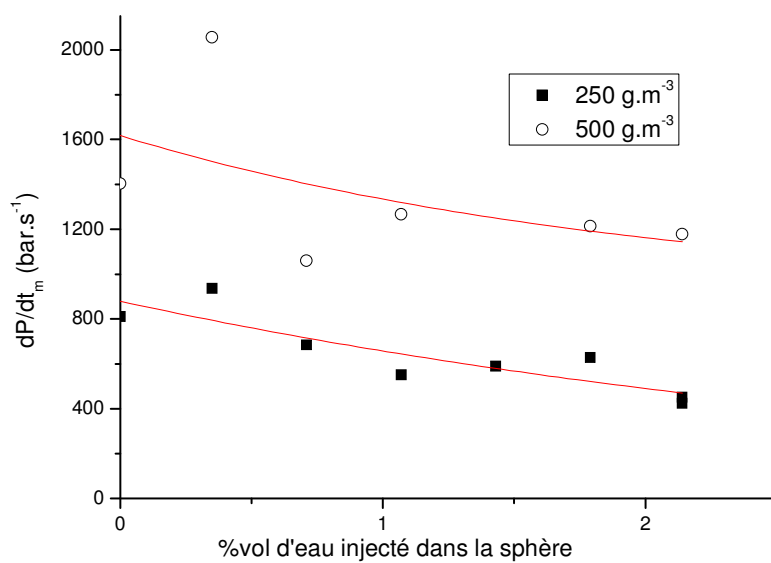


Figure II-16b. Explosions d'aluminium en atmosphère humide - dP/dt_m ($d_{50} = 7 \mu m$).

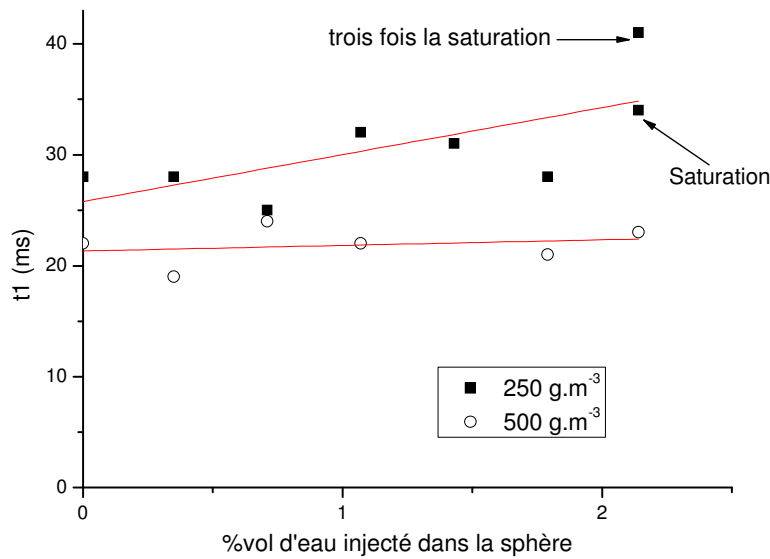


Figure II-17. Temps de combustion de l'aluminium en atmosphère humide ($d_{50} = 7 \mu m$).

La présence d'humidité au sein de l'atmosphère tend donc à réduire l'explosivité des poussières. Dans le cadre de notre étude, la saturation en eau dans la sphère de 20 litres est atteinte à 2,14 % vol ce qui correspond à 0,3 ml d'eau liquide. Pour de plus grandes enceintes (conditions industrielles), la quantité d'eau sera plus importante et aura un effet probablement plus prononcé. Il faudra faire attention à ce que la poussière et l'eau n'aient pas d'affinité chimique sinon on risquerait de générer des produits qui accéléreraient l'explosion (cas de l'aluminium et du sucre glace) et que l'eau n'augmente pas la pression par le biais du nombre de moles de gaz. Cette probabilité sera d'autant plus grande que le temps de contact entre la poussière et l'humidité de l'air le sera également.

II-4) Récapitulatif

Le tableau II-5 donne un récapitulatif des caractéristiques explosives (P_{max} , dP/dt_{max} et C_{max}) des poussières utilisées au cours de notre travail (annexes 9-18). Ce tableau est à comparer avec le tableau II-6 qui regroupe des données provenant de différentes sources bibliographiques.

La comparaison directe de nos résultats expérimentaux n'est pas possible car les tailles de particules ne sont pas tout à fait les mêmes. De plus les conditions d'humidité et les appareillages utilisés ne sont pas toujours spécifiés. Or comme nous l'avons présenté précédemment, l'humidité peut énormément influencer les caractéristiques explosives surtout la dP/dt_{max} . Il en est de même pour le volume de l'appareil de mesure. Pour s'affranchir de ce paramètre, la comparaison de résultats provenant de deux appareils de mesure différents se fait à travers le critère K_{st} qui prend en compte le volume de l'enceinte. Malheureusement les données bibliographiques dont nous disposons ne présentent que la dP/dt_{max} .

Nous préconisons, comme dans le cas de l'inflammabilité des poudres, que les conditions opératoires notamment la granulométrie et l'humidité soient précisées. En ce qui concerne la vitesse de montée en pression, le volume, la forme de l'enceinte et le délai d'inflammation sont à mentionner.

Matériau	Caractéristiques	$P_{\max}$ (bar)	$dP/dt_{\max}$ (bar.s ⁻¹)	$C_{\max}$ (g.m ⁻³)
Aluminium	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 7$; $d_{90} = 13$) μm ; séché	9,8	2090	1000
	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 7$; $d_{90} = 13$) μm ; 10 % HR	10,1	2400	500
	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 7$; $d_{90} = 13$) μm ; 60 % HR	10,7	2170	1000
	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 7$; $d_{90} = 13$) μm ; 76 % HR	10,6	2620	750
	($d_{10} = 5$; $d_{50} = 11$; $d_{90} = 21$) μm ; séché	9,1	1460	750
	($d_{10} = 12$; $d_{50} = 27$; $d_{90} = 52$) μm ; séché	7,5	400	1250
	($d_{10} = 13$; $d_{50} = 42$; $d_{90} = 109$) μm ; séché	7,2	360	1000
Sucre glace	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 52$; $d_{90} = 162$) μm ; 29 %HR	7,7	480	1500
Polyéthylène	($d_{10} = 34$; $d_{50} = 136$; $d_{90} = 249$) μm ; 47 %HR	5,3	50	750
	($d_{10} = 91$; $d_{50} = 195$; $d_{90} = 328$) μm ; 47 % HR	4,5	30	1250
	($d_{10} = 214$; $d_{50} = 309$; $d_{90} = 433$) μm ; 47 %HR	4,9	30	1250
Polystyrène	($d_{10} = 168$; $d_{50} = 392$; $d_{90} = 647$) μm ; 44 %HR	6	150	1000
Noir de fumée	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 9$; $d_{90} = 64$) μm ; 30 %HR	7,3	225	250
Caprolactame	$d_{\text{moyen}} = 20 \mu\text{m}$; 30 % HR	7,7	699	500
Niacine	($d_{10} = 12$; $d_{50} = 26$; $d_{90} = 104$) μm ; 63 %HR	8	840	500
Antibiotique	$d_{\text{moyen}} = 20 \mu\text{m}$; 48 %HR	8,1	727	500
Stéarate de magnésium	$d_{\text{moyen}} = 5 \mu\text{m}$; 30 %HR	8,7	990	250

Tableau II-5. Caractéristiques explosives de quelques matériaux déterminées expérimentalement dans une sphère de 20 litres. $C_{\max}$ correspond à la concentration engendrant le maximum de pression, $P_{\max}$.

Matériau	Caractéristiques (μm)	P_{max} (bar)	dP/dt_{max} (bar.s^{-1})
Aluminium	($d < 75$) [9]	4 – 7,5	500 – 1400
	($d_{50} = 22$) [10]	11,5	4050
	($d_{50} = 27$) [10]	13	2210
	($d_{50} = 29$) [10]	12,4	1475
	($d_{50} = 52$) [10]	9	445
	($d_{50} = 6$) [11]	6,4	1331
	($d_{50} = 29$) [11]	12,9	430
Sucre glace	($d < 150$) [11]	7,6	345
	($d_{50} = 29$) [11]	8,2	59
	($d < 75$) [12]	8	350
Polyéthylène	($d < 75$) [9]	6,8	280
	($d < 150$) [11]	4,4	31
	($d_{50} = 62$) [11]	8,5	131
	($d_{50} = 150$) [11]	7,4	54
	($d_{50} = 295$) [11]	5,9	18
Polystyrène	($d < 75$) [9]	5,5 - 7	350 – 500
	($d_{50} < 150$) [11]	6,9	483
	($d_{50} = 650$) [11]	5,4	14
Noir de fumée	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 9$; $d_{90} = 64$)	-	-
Caprolactame	$d_{\text{moyen}} = 20$ [11]	5,5	118

Tableau II-6. Caractéristiques explosives de quelques matériaux selon la bibliographie.

La combinaison de nos valeurs expérimentales d'inflammabilité et d'explosivité présentées dans les tableaux (II-1, II-3, II-4 et II-5) permet de calculer les indices de sensibilité, de sévérité et d'explosion de certains produits utilisés (tableau II-7).

Matériau	Indice de sensibilité	Indice de sévérité	Indice d'explosion	Danger relatif
Aluminium ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$, 37 %HR)	7,6	43	326	sévère
Polyéthylène ($d_{50} = 176 \mu\text{m}$, 30 %HR)	$< 0,07$	7,5	$< 0,5$	modéré-faible
Noir de carbone ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$, 30 %HR)	$< 0,04$	3,4	$< 0,1$	faible
Sucre glace ($d_{50} = 80 \mu\text{m}$, 30 %HR)	6,4	24	> 153	sévère

Tableau II-7. Indices de sensibilité, de sévérité et d'explosion de différents produits utilisés.

Cet indice permet de classer le danger relatif de ces produits (tableau 5 de l'introduction générale). Les différentes caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité de la référence (charbon de Pittsburgh) proviennent d'une étude menée par Cashdollar [3]. Leurs variations sont présentées en fonction de la taille des particules. Le calcul de ces différents indices a donc été effectué en gardant la même granulométrie pour l'échantillon et la référence.

Nous ne disposons pas de l'influence de la taille des particules sur l'énergie minimale d'inflammation et la température minimale d'inflammation du charbon de Pittsburgh. Une seule et même valeur ($EMI = 60 \text{ mJ}$) et ($TMI = 550 \text{ °C}$ [3]) a donc été utilisée pour le calcul des différents indices. La valeur de l'énergie minimale d'inflammation nous a été fournie par la société Chilworth Technology.

III) LES EXPLOSIONS DE MELANGES HYBRIDES

Contrairement aux explosions de poussières où la poudre est le seul combustible mis en jeu, celles des mélanges hybrides poussières-solvants consomment du combustible sous forme solide et gazeuse. Nous considérons un mélange (solide/gaz et solide/solide) comme étant hybride dès qu'il met en présence deux composés inflammables, quelles que soient leurs proportions. Ici, nous ne considérerons comme « hybrides » que des mélanges entre des poussières solides et des gaz ou vapeurs combustibles.

Cette partie constitue l'une des originalités de notre travail dans la mesure où très peu d'études ont été effectuées dans ce domaine. Et pourtant le risque que ce type d'explosions se produise est important [(1994-Groß-Umstadt, Allemagne, explosion de déchets de papier en présence de vapeurs de phénol) ; (1990-Aramon-France, explosion d'une poudre pharmaceutique (demoxepam) en présence de vapeurs d'anhydride acétique)] dans la mesure où bon nombre de procédés mettent en présence des poussières et des vapeurs de solvants [42]: dans les industries graphiques (pigments et solvants), les mines (poussières et méthane), les minoteries (céréales et gaz de fermentation)....

Notre étude a été menée sur trois produits usuellement employés en industrie pharmaceutique : un antibiotique, l'acide nicotinamique ou « niacine », qui est une vitamine et le stéarate de magnésium, utilisé comme excipient et lubrifiant dans l'industrie pharmaceutique. Ces solides ont été mis en présence des solvants suivants : l'acétone, l'éthanol, le toluène et l'éther diisopropylique.

Une revue bibliographique sera d'abord présentée, ensuite l'étude de l'inflammabilité et de l'explosivité des solvants utilisés sera abordée. Nous terminerons par les tendances que nous avons pu dégager suite à l'étude de ces différents mélanges hybrides poussières-solvants.

III-1) Données bibliographiques

Dans son dernier ouvrage [2], Eckhoff nous trace un aperçu de l'historique de l'étude des explosions de mélanges hybrides.

Les recherches auraient commencées en 1885 par les expérimentations de Engler [43] qui a étudié l'effet de l'addition de méthane sur l'explosion de poussières de charbon. Il a fait l'intéressante observation que l'ajout de 2,5% de gaz dans l'air a rendu explosif un nuage de poussière de charbon qui ne l'aurait pas été en présence d'air seul, tandis que le méthane seul explose à partir d'un pourcentage volumique dans l'atmosphère de 5,5-6%.

En 1979, Reeh [44] a examiné la quantité critique de volatils devant être contenue dans le charbon en présence de méthane dans l'air pour permettre une propagation de flamme. Il a déterminé que ce volume critique de volatils diminue quand le pourcentage de gaz dans l'air augmente.

Durant cette même année, Pellmont [45] a étudié l'influence d'un gaz combustible dans l'air sur la valeur de l'énergie minimale d'inflammation pour de nuages de poussières. Il a trouvé que la plupart des concentrations d'inflammation de différentes poudres diminuent pratiquement linéairement avec l'augmentation de la quantité de propane dans l'air.

En 1981, Nindelt, Lukas et Junghans [46] ont examiné la concentration limite engendrant une propagation de flamme pour différents mélanges hybrides de poussières et de gaz combustibles que l'on trouve généralement dans des usines de fabrication de poudres, dans l'air.

Enfin, en 1989, Torrent et Fuchs [47] ont trouvé qu'à la fois la pression maximale d'explosion et la vitesse maximale de montée en pression d'une poussière sèche de charbon contenant 38 % de volatils et 10 % de cendres dans un récipient de 20 litres, augmente de 30 % quand 3 % de méthane sont ajoutés à l'air. De plus, il y a eu une baisse significative de la concentration de poussières engendrant les explosions les plus violentes avec la quantité de méthane qui augmente.

En 1985, l'International Standards Organization a développé une méthode de test pour déterminer les propriétés explosives de nuages autres que poussières/air et gaz/air. Il s'agit d'une sphère d'1 m³ fournissant des pressions maximales d'explosion et des vitesses de montée en pression [48].

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

Denkevits [51] qui a travaillé sur les mélanges hybrides hydrogène-graphite dans le cadre du projet ITER, a également observé un double front durant l'explosion, pour de faibles concentrations en poussières. Il attribue également le premier front à l'explosion du gaz suivi dans un second temps par celle de la poussière. Pour de fortes concentrations en poussières, il a observé un seul front uni traduisant que le mélange se comporte comme un monocombustible. Dans ce cas, il a obtenu des vitesses de montée en pression du mélange supérieures à celle de l'hydrogène pur.

Cashdollar [3] s'est intéressé au mélange hybride charbon-méthane. Il ressort de son étude que la concentration minimale explosible (CME) suit une loi de type Le Chatelier entre la concentration minimale explosible du charbon et la limite inférieure d'explosivité du méthane.

Chatrathi [52] s'est également intéressé à l'étude des limites inférieures d'explosivité des mélanges hybrides amidon de maïs-propane en refaisant sortir également l'impact de faible teneurs de propane sur la concentration en poussière engendrant le maximum de pression

Pilão, Ramalho et Pinho [53] ont étudié l'explosivité d'un mélange hybride constitué de méthane dans l'air et de poussières de liège, dans une quasi-sphère de 22,7 litres utilisant des allumeurs pyrotechniques délivrant 2500 J. Ils sont arrivés à la conclusion que le risque d'explosion augmente avec le pourcentage volumique de méthane, entraînant par la même occasion la diminution de la concentration minimale d'explosivité en poussières de liège. Ils ont aussi observé que la vitesse maximale de montée en pression n'est pas très sensible à la proportion de méthane sauf pour le pourcentage volumique dans l'air de 3,5% où la valeur est supérieure à celle obtenue dans le cas de la poussière seule.

L'étude de la concentration minimale explosible, de l'énergie minimale de d'inflammation (EMI) et de l'explosivité du polyuréthane en présence de vapeurs de cyclopentane a été menée par des chercheurs japonais en 2006 [17]. Ils trouvent que plus la proportion de cyclopentane est importante dans l'atmosphère, plus le polyuréthane devient inflammable et explosif jusqu'à atteindre un palier pour une concentration de 5300 ppm de cyclopentane. Ce travail est l'un des rares qui portent sur les mélanges hybrides poussières – vapeurs de solvants.

III-2) Inflammation et explosion des solvants

III-2-1) L'inflammation des solvants

Tout comme les poussières, l'inflammabilité des solvants se définit par la température d'autoinflammation, l'énergie minimale d'inflammation et par le domaine d'explosivité du solvant. Ce domaine d'explosivité est borné par les limites inférieure et supérieure d'explosivité (LIE et LSE).

Nous avons déterminé expérimentalement à l'aide d'une sphère de 5 litres, commercialisée par Chilwoth Technology, les valeurs des limites inférieure et supérieure de différents solvants (tableau II-8).

Nos valeurs de la limite inférieure d'explosivité et celles de la bibliographie sont quasiment similaires. Par contre on constate une divergence au niveau de la limite supérieure d'explosivité de l'ordre 20 % et excédant 100 % pour l'éther diisopropylique. Il faut dire que le critère de détermination des limites inférieure et supérieure est assez subjectif. En effet, il faut juger visuellement si le front de flamme à l'intérieur de la sphère atteint les parois à au moins 13 mm d'intervalle. La subjectivité est plus importante pour la limite supérieure d'explosivité car contrairement au niveau de la limite inférieure où les flammes sont franches, dans le domaine de la limite supérieure, elles ne sont pas très nettes. De plus, les volumes introduits étant plus importants, le temps d'attente expérimentale n'est peut être pas suffisant pour permettre une vaporisation totale du solvant. Les différences observées pourraient provenir de ces raisons évoquées.

Solvants	LIE à 17 °C (expérimental)	LSE à 17 °C (expérimental)	LIE (17°C) (bibliographie)	LSE (17°C) (bibliographie)
Acétone	2,2 %	14,1 %	2,6 % [9] 2,15 % [54]	12,8 % [9] 13 % [54]
Ethanol	2,8 %	15,4 %	4,3 % [9] 3,3 % [54]	19 % [9] [54]
Toluène	1,3 %	9 %	1,2 % [9] [54]	7,1 % [9] [54]
Ether diisopropylique	0,7 %	8,4 %	1 % [55]	21 % [55]

Tableau II-8. LIE et LSE de quelques solvants usuels.

Il est à noter que ces limites d'inflammabilité dépendent fortement de la température. Selon les conditions opératoires, ces valeurs devront être réévaluées soit en utilisant des modèles (Zabetakis [1]) soit en effectuant des expériences de détermination de limite supérieure d'explosivité à la température à laquelle nous souhaitons travailler.

III-2-2) L'explosivité des solvants

L'explosivité des solvants (P_m et dP/dt_m) a été étudiée à l'aide de la sphère de 20 litres dont nous disposons au laboratoire. Comme présentée dans le chapitre précédent, cette sphère a été aménagée pour permettre l'injection des solvants. Le principe de détermination de P_{max} et de dP/dt_{max} est basé sur la variation de la proportion de vapeur de solvant dans l'atmosphère (annexe 7). Nous utilisons comme pour les poussières une énergie d'inflammation de 10 kJ. Le tableau II-9 présente un récapitulatif des valeurs de P_{max} et dP/dt_{max} des différents solvants utilisés durant notre travail (annexe 19).

Solvants	Expérience			Bibliographie		
	P_{max} (bar)	dP/dt_{max} (bar.s ⁻¹)	K_{max} (m. bar.s ⁻¹)	P_{max} (bar)	dP/dt_{max} (bar.s ⁻¹)	K_{max} (m. bar.s ⁻¹)
Acétone	8,6	1680	460	7 [14] 9,7 [55]	140 [9]	30
Ethanol	8,9	2735	740	7 [14] 8,4 [55]	170 [9]	37
Toluène	8,9	1560	420	6,6 [14] 7,7 [55]	170 [9]	37
Ether diisopropylique	8,8	1310	355	9,3 [55]	-	-

Tableau II-9. Paramètres d'explosivité de certains solvants.

La bibliographie donne peu de valeurs sur l'explosivité des solvants utilisés. Les résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie, en ce qui concerne la pression maximale, sont globalement dans la même gamme. Les divergences qui existent peuvent s'expliquer par une différence au niveau de l'énergie d'inflammation ou sur la température initiale. Toutes nos expériences ont été effectuées à 17 °C et à pression atmosphérique. Nous disposons de trop peu d'informations sur les conditions opératoires des résultats issus de la bibliographie pour conclure.

En ce qui concerne la dP/dt_{max} , l'écart entre les données bibliographiques et nos résultats expérimentaux est assez important. Contrairement à P_{max} , dP/dt_{max} est très sensible au volume de l'enceinte explosive. On ne pourra comparer deux sphères de différents volumes qu'avec le critère K_{max} qui relie la vitesse de montée en pression et le volume de l'enceinte.

Comme pour la pression maximale, ces différences peuvent venir de l'énergie d'inflammation, des conditions initiales opératoires (température, pression, turbulence) ou du traitement des données brutes issues de l'explosion (voir paragraphe IV-5 chapitre 1).

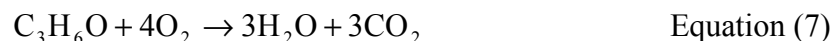
III-3) Mélanges hybrides antibiotique - solvants

Lors de sa manipulation industrielle, l'antibiotique que nous avons étudié est mis en présence de vapeurs de solvants couramment utilisés dans l'industrie. Dans le cadre d'une analyse de risques, il est important d'estimer les valeurs d'explosivité de ces mélanges hybrides en vue d'assurer une protection adéquate des personnes et des installations.

La distribution granulométrique de ce produit est spécifiée en annexe 1. Le même échantillon a été utilisé pour tous les mélanges hybrides que nous avons étudiés après avoir été séché sous vide à 50 °C.

III-3-1) Cas du mélange antibiotique – acétone

Les explosions de l'antibiotique ont été effectuées en présence d'acétone à différentes teneurs volumiques (1,6 ; 4,8 ; 9,6 ; 19,2 %) (annexe 20). La teneur d'acétone engendrant le maximum de pression du solvant seul est de 6,4 % (cf. annexe 7 et 18). Cette valeur est supérieure au pourcentage volumique théorique (4,7 %) calculée à partir de l'équation de combustion de l'acétone.



Les résultats obtenus sont comparés aux explosions d'antibiotique seul (figure II-18a, b et c).

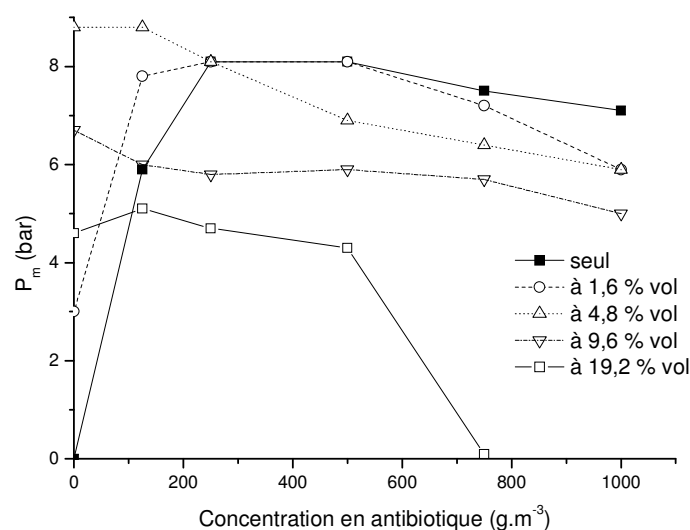


Figure II-18a. Pression maximale du mélange en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'acétone dans l'atmosphère.

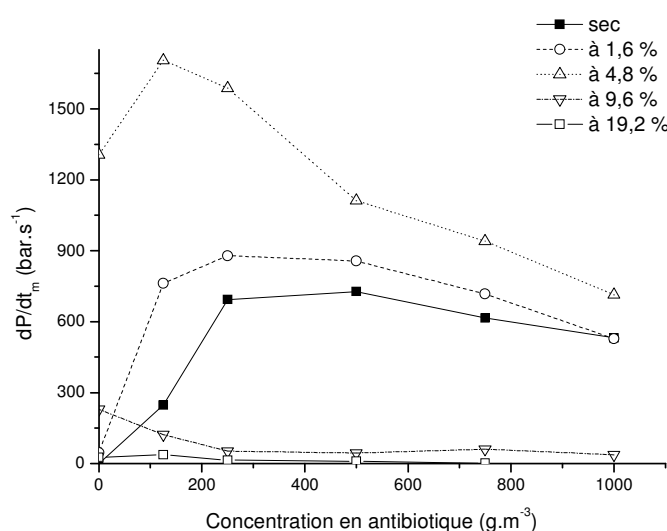


Figure II-18b. Vitesse maximale de montée en pression du mélange en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'acétone dans l'atmosphère.

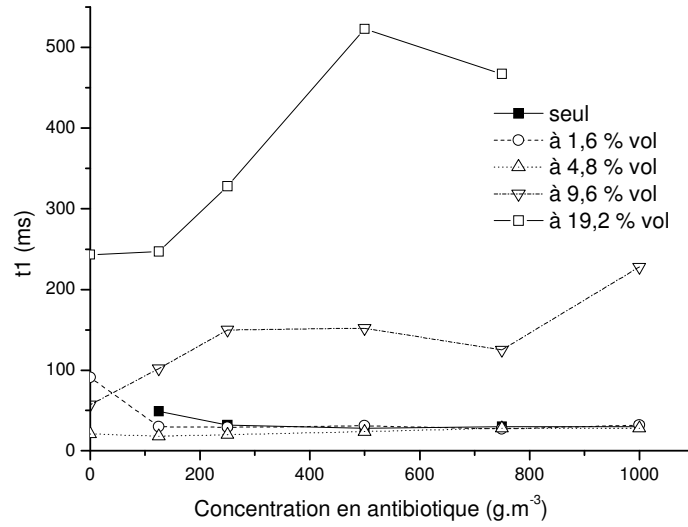


Figure II-18c. Temps de combustion du mélange en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'acétone dans l'atmosphère.

Nous observons un changement d'évolution de l'explosivité du mélange selon qu'on se situe en dessous ou au dessus de la teneur d'acétone induisant à la $P_{\max}$ du solvant (6,4 %). En dessous de cette valeur, P_m du mélange hybride est plus importante que celle de la poudre seule, aux basses concentrations (mélanges pauvres). Cette tendance est logique car la quantité de combustible dans le cas des mélanges hybrides est plus importante. En effet, si on admet que la combustion de l'acétone est totale (équation 7), la présence de 1,6 % ou de 4,8 % d'acétone engendre respectivement une élévation de température de 600 et 1400 °C.

$$n_{\text{acétone}} \cdot \Delta_r^0 H_{\text{acétone}} - n_{\text{eau}} \cdot \lambda_{\text{eau}} = n_{\text{gaz}} \cdot \int_{T_0}^{T_{\text{adiabatique}}} \overline{C_{v, \text{gaz}}} dT \quad \text{Equation (8)}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{n \cdot R}{V} \quad \text{Equation (9)}$$

En considérant que le mélange gazeux suit la loi des gaz parfaits et que le nombre de moles de gaz varie peu, ces élévations de températures correspondent, en première approximation, à une augmentation de la pression de 2 et 5 bars. La figure II-18a montre que pour une concentration en antibiotique $C = 125 \text{ g.m}^{-3}$, une élévation de pression de 1,9 bars à 1,6% d'acétone et de 2,9 bars à 4,8 % d'acétone. En conséquence la $P_{\max}$ est atteinte pour une concentration en antibiotique plus faible ($C_{\max}$) lorsque la teneur en solvant augmente. Au-delà de la $C_{\max}$, la P_m du mélange hybride décroît plus vite du fait que le défaut d'oxygène est plus important.

Au dessus de 6,4 % d'acétone, les courbes de P_m sont décroissantes. En effet à ces teneurs en solvant, l'oxygène est, soit juste en proportion stoechiométrique ou soit en défaut. Rajouter du combustible (solvant ou poudre) ne fait qu'accroître le défaut d'oxygène ce qui justifie la décroissance de P_m .

Les pressions maximales obtenues $P_{\max}$ pour les différents mélanges hybrides montrent que ce paramètre varie peu pour des teneurs inférieures à 6,4 %. Passée cette valeur, ce paramètre chute de façon significative (Tableau II-10).

Combustibles	$P_{\max}$ (bar)	$dP/dt_{\max}$ (bar.s ⁻¹)	$C_{\max}$ (g.m ⁻³)
Acétone	8,6	1680	$C_{\max}^{\text{solvant}} = 6,4 \text{ \% vol}$
Antibiotique	8,1	730	500
Hybride à 1,6 %	8,1	880	500
Hybride à 4,8 %	8,8	1710	125
Hybride à 9,6 % (*)	6,7	230	0
Hybride à 19,2 %	5,1	52	125

Tableau II-10. Valeurs de $P_{\max}$, $dP/dt_{\max}$ et $C_{\max}$ pour différents types de mélanges hybrides antibiotique - acétone et des constituants purs. () $P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$ sont obtenus pour une concentration en poussière nulle.*

L'effet de l'acétone est plus visible sur la vitesse de montée en pression dP/dt_m (figure II-18b). Quelque soit la concentration de l'antibiotique, nous constatons une promotion de la cinétique de l'explosion pour des teneurs en solvant inférieures à 6,4 %. En revanche la cinétique de l'explosion est fortement ralentie lorsqu'on dépasse la valeur seuil de 6,4 % en acétone (Tableau II-10). Ces tendances sont confirmées par les courbes de temps de combustion du combustible (t_1) qui deviennent près de 10 fois plus importants que lors de l'explosion de l'antibiotique seul (figure II-18c).

Nos résultats ont été également représentés de façon à mettre en exergue les influences croisées de la concentration antibiotique et de la teneur en acétone sur les caractéristiques explosives du mélange hybride antibiotique – acétone (figure II-19a et II-19b). Cette représentation correspond à une projection sur une surface d'un lissage en trois dimensions du comportement du mélange à partir des points expérimentaux. Les plages colorées en rouge correspondent à des valeurs de pression ou de vitesse de montée en pression supérieures à la fois aux $P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$ de la poussière et du solvant. Les plages colorées en orange correspondent à des valeurs comprises entre les maxima des deux composés. La présence d'une zone rouge indique que le mélange hybride présenterait une explosivité plus importante que chaque composé pris séparément. Le même code de couleur sera utilisé pour les différents graphes de ce type.

Il apparaît sur la figure II-19a que la pression maximale du mélange hybride antibiotique-solvant est plus importante que celles des composés pris séparément. Il semblerait qu'il se produise un effet de synergie localisé dans les domaines de $]0 - 100]$ g.m⁻³ d'antibiotique pour 5 à 7 % d'acétone d'une part et de $[300 \text{ à } 400]$ g.m⁻³ pour des teneurs en acétone n'excédant pas 1,5 % d'autre part. La figure II-19b montre que la $dP/dt_{\max}$ du mélange hybride est certes plus importante que celle de l'antibiotique seul, mais reste limitée par la vitesse de montée en pression de l'acétone.

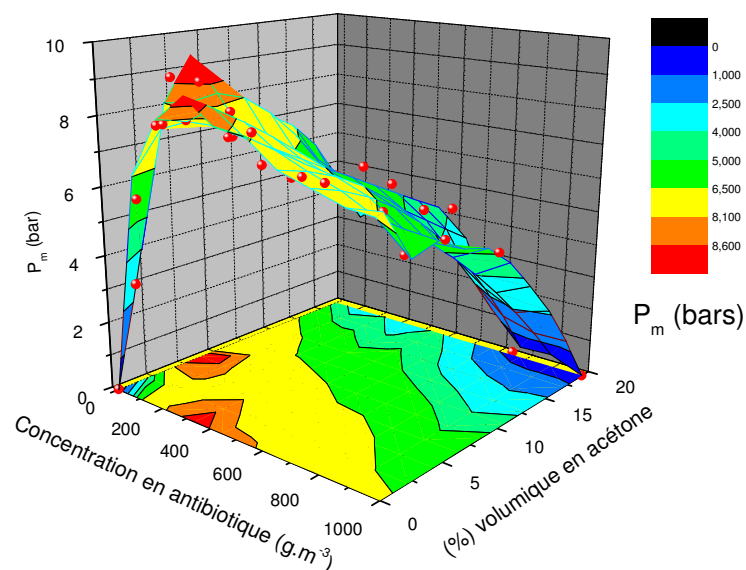


Figure II-19a. P_m du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en acétone.

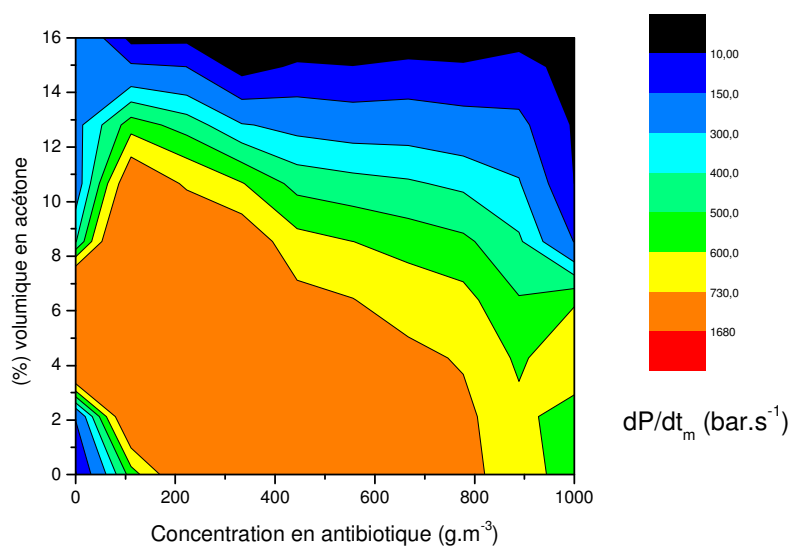


Figure II-19b. dP/dt_m du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en acétone.

Il faut noter que la limite supérieure d'explosivité de l'acétone est de 14 % à 17 °C. Expérimentalement nous avons travaillé jusqu'à 20 % d'acétone. Nous avons pu atteindre cette teneur en acétone du fait d'une élévation de la température due aux inflammateurs qui initient l'explosion. Cette élévation de température engendre une augmentation de la limite supérieure d'explosivité (annexe 7).

III-3-2) Cas du mélange antibiotique - éther diisopropylique

Les explosions de l'antibiotique ont été effectuées en présence d'éther diisopropylique à différentes teneurs volumiques (0,9 ; 1,7 ; 3,4 %) (annexe 21). La teneur en éther diisopropylique engendrant le maximum de pression du solvant seul est de 2,6 % (annexe 7 et 18). Les résultats obtenus sont comparés aux explosions de l'antibiotique sans solvant (figures II-20a, II-20b et II-20c).

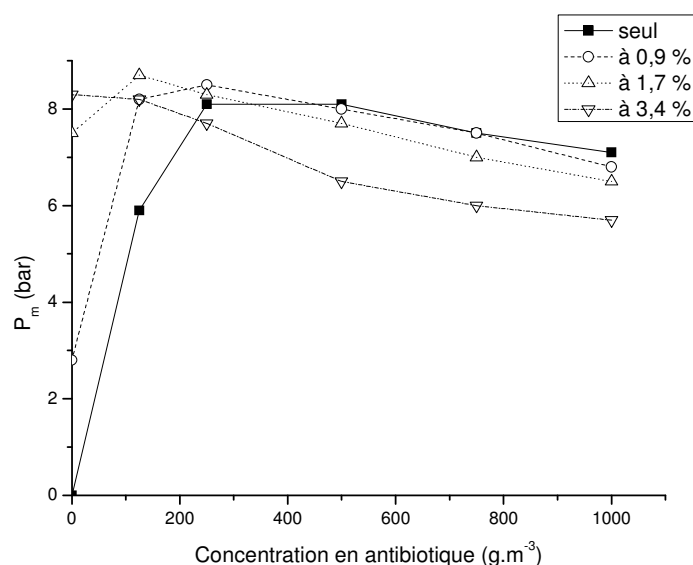


Figure II-20a. Pression maximale du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'éther diisopropylique dans l'atmosphère.

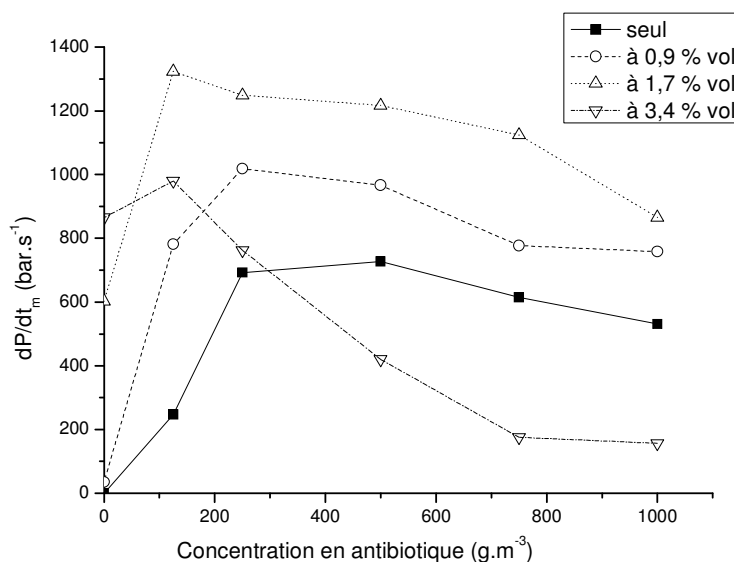


Figure II-20b. Vitesse maximale de montée en pression du mélange en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'éther diisopropylique dans l'atmosphère.

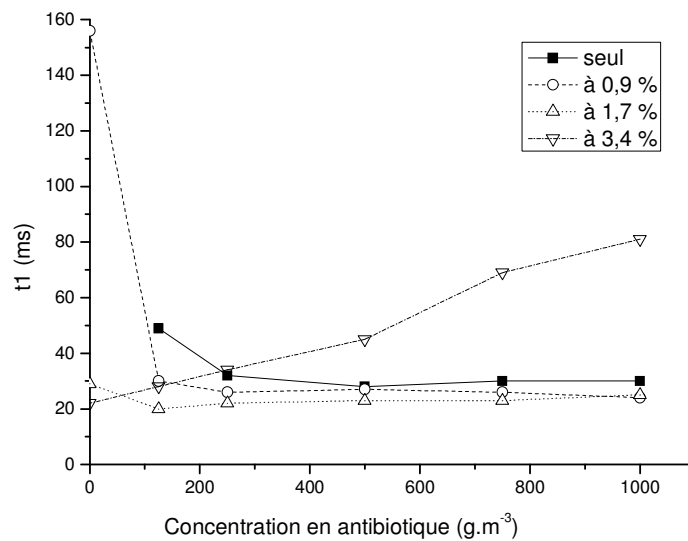


Figure II-20c. Temps de combustion du mélange en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'éther diisopropylique dans l'atmosphère.

Nous observons que quelque soit la teneur du milieu en éther diisopropylique, la $P_{\max}$ qui est le maximum de P_m ne varie quasiment pas et qu'elle est comprise entre celles des deux composés (tableau II-11).

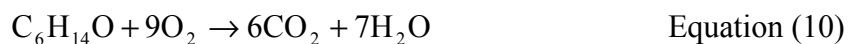
Combustibles	$P_{\max}$ (bar)	$dP/dt_{\max}$ (bar.s ⁻¹)	$C_{\max}$ (g.m ⁻³)
Ether diisopropylique	8,8	1310	$C_{\max}^{\text{solvant}} = 2,6 \text{ \% vol.}$
Antibiotique	8,1	730	500
Hybride à 0,9 %	8,5	1020	250
Hybride à 1,7 %	8,7	1320	125
Hybride à 3,4 % (*)	8,3	980	0

Tableau II-11. Valeurs de $P_{\max}$, $dP/dt_{\max}$ et $C_{\max}$ pour différents types de mélanges hybrides antibiotique - éther diisopropylique et des constituants purs. (*) $P_{\max}$ est obtenu pour une concentration en poussière nulle.

Nous observons également un décalage vers les basses concentrations de la $C_{\max}$ qui correspond à la concentration de poussière à laquelle on obtient la $P_{\max}$, lorsque la teneur en solvant augmente. Cette tendance montre que la combustion de l'éther diisopropylique se fait préférentiellement par rapport à la poudre et on constate que pour une teneur en éther diisopropylique de 3,4 %, la concentration en poussière $C_{\max}$ est quasi-nulle.

Contrairement à la $P_{\max}$, la vitesse de montée en pression $dP/dt_{\max}$ varie nettement lorsque l'on est en présence d'éther diisopropylique (Tableau II-11). Nous constatons qu'en dessous de 2,6 % volumique d'éther (pourcentage correspondant à la $dP/dt_{\max}$ du solvant), la dP/dt_m du mélange hybride augmente avec le pourcentage d'éther diisopropylique quelque soit la concentration de la poudre. A partir de 2,6 %, la dP/dt_m baisse avec le pourcentage de solvant. Pour ces teneurs en solvant, plus la concentration en antibiotique augmente, plus le solvant réduit l'explosivité de la poussière. Cette mitigation est matérialisée par une forte augmentation du temps de combustion des combustibles (figure II-20c). En effet au-delà de 2,6 %, les conditions stoechiométriques sont dépassées et tout ajout de combustible (poudre ou solvant) augmente le défaut d'oxygène vis-à-vis du mélange combustible. Le calcul

théorique de la quantité stoechiométrique d'éther diisopropylique se base sur l'équation de combustion suivante :



En considérant cette réaction comme totale, le pourcentage volumique stoechiométrique d'éther diisopropylique est de 2,1 %. Cette valeur est très proche de celle trouvée expérimentalement (2,6 %).

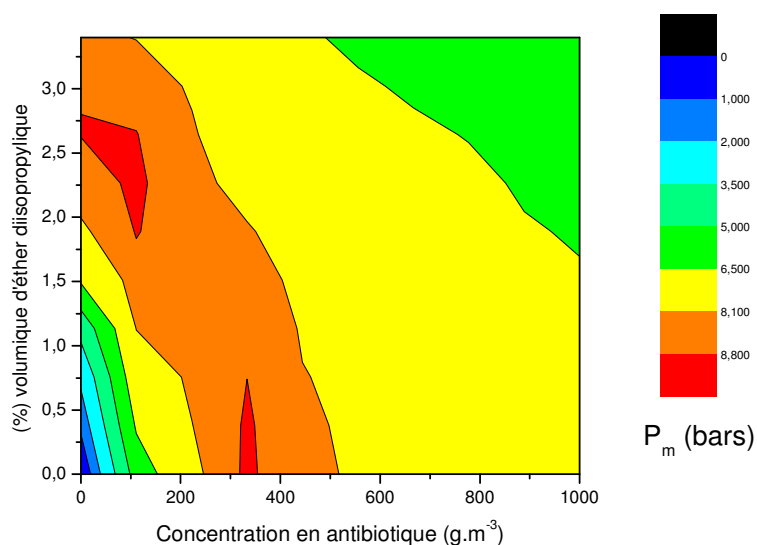


Figure II-21a. P_m du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en éther diisopropylique.

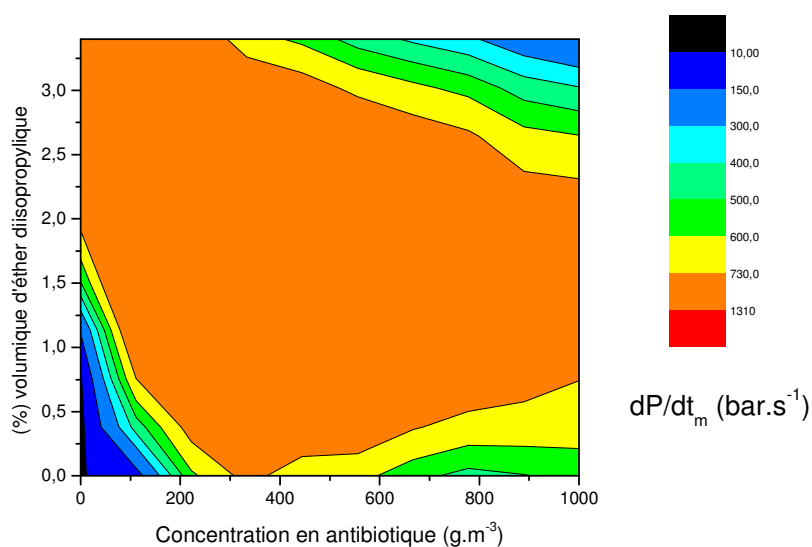


Figure II-21b. dP/dt_m du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en éther diisopropylique.

La projection de l'évolution de P_m à partir des résultats expérimentaux (figure II-21a) indique qu'il pourrait exister une synergie entre les deux composés à de faibles concentrations en antibiotique (inférieures à 200 g.m^{-3}) pour des teneurs en solvant proche de 2,6% d'une part et aux alentours de 325 g.m^{-3} pour des teneurs en solvant n'excédant pas 0,7 %. D'une façon générale, la $P_{\max}$ du mélange hybride n'excède pas celle du composé pur présentant la $P_{\max}$ la plus élevée (plage orangée assez importante). Cette figure montre également que la concentration d'antibiotique nécessaire pour atteindre la $P_{\max}$ diminue lorsque la teneur en solvant augmente.

La vitesse de montée en pression de ce mélange hybride n'excède pas celle du solvant (figure II-21b). Néanmoins, il apparaît clairement que par rapport à l'antibiotique, la vitesse de montée en pression en présence d'éther diisopropylique est fortement augmentée sur toute la gamme de concentration en poussière.

Il est à souligner que les teneurs d'éther diisopropylique pour lesquelles les expériences ont été menées sont comprises dans le domaine d'explosivité dudit solvant à 17°C (entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité).

III-3-3) Cas du mélange antibiotique - toluène

Les explosions de l'antibiotique ont été effectuées en présence de toluène à différentes teneurs volumiques (0,6 ; 1,1 ; 1,7 ; 2,2 ; 5,5 ; 7,7 et 9,9 %) (annexe 22). La teneur de toluène engendrant le maximum de pression du solvant seul est de 7,7 % (cf. annexe 7 et 18). La teneur de toluène stoechiométrique obtenue à partir de l'équation de combustion est de 2,1%.



Les résultats obtenus sont comparés aux explosions de l'antibiotique sans solvant (figures II-22a, II-22b et II-22c).

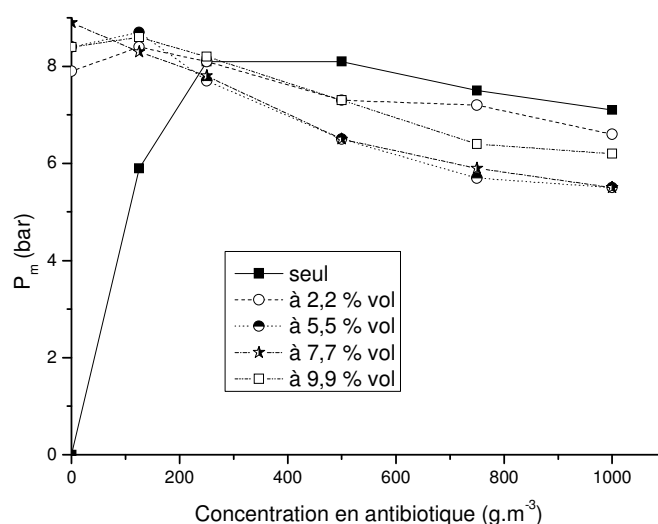


Figure II-22a. Pression maximale du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs de toluène dans l'atmosphère.

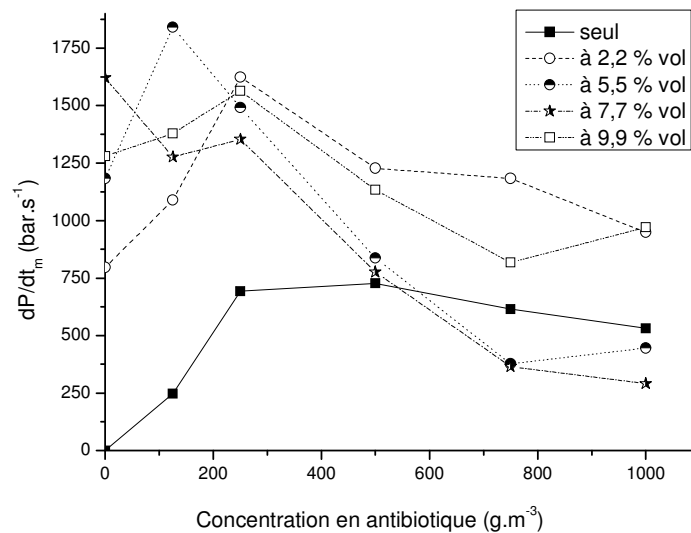


Figure II-22b. Vitesse maximale de montée en pression du mélange en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs de toluène dans l'atmosphère.

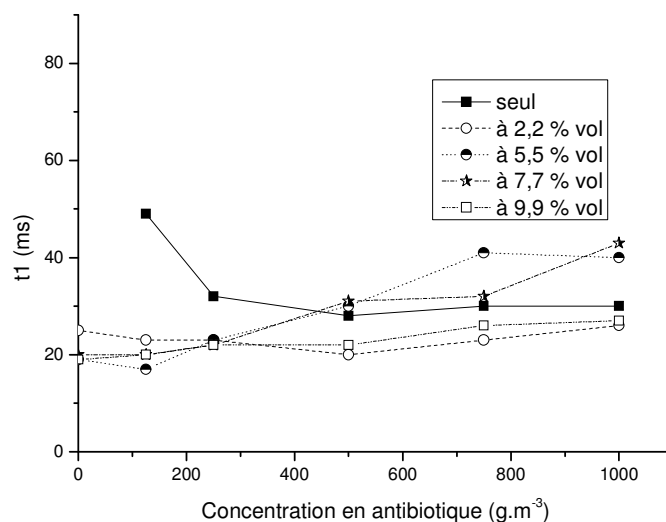


Figure II-22c. Temps de combustion du mélange en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs de toluène dans l'atmosphère.

Nous obtenons les mêmes variations qu'avec les mélanges hybrides précédents. Le tableau II-12 récapitule les caractéristiques explosives des différents mélanges étudiés.

Combustibles	$P_{\max}$ (bar)	$dP/dt_{\max}$ (bar.s ⁻¹)	$C_{\max}$ (g.m ⁻³)
Toluène	8,9	1620	$C_{\max}^{\text{solvant}} = 7,7 \text{ \% vol}$
Antibiotique	8,1	730	500
Hybride à 0,6 %	8,2	910	250
Hybride à 1,1 %	8,5	1140	125
Hybride à 1,7 %	8,1	1310	125
Hybride à 2,2 %	8,4	1640	125
Hybride à 5,5 %	8,7	1840	125
Hybride à 7,7 % (*)	8,9	1620	0
Hybride à 9,9 %	8,6	1560	125

Tableau II-12. Valeurs de $P_{\max}$, $dP/dt_{\max}$ et $C_{\max}$ pour différents types de mélanges hybrides antibiotique - toluène et des constituants purs. (*) $P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$ sont obtenus pour une concentration en poussière nulle.

La projection de P_m et dP/dt_m à partir de nos résultats expérimentaux montre qu'un effet de synergie entre le toluène et l'antibiotique accroît l'explosivité du mélange hybride (figure II-23a et II-23b). Ainsi la $P_{\max}$ de ce mélange serait obtenue pour de faibles concentrations en antibiotique (jusque 200 g.m⁻³) et pour des teneurs en solvant comprises entre 2,5 et 7,5%.

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

La figure II-23b montre qu'au-delà de 200 g.m⁻³ d'antibiotique, la présence d'une faible quantité de toluène suffit pour avoir une vitesse de montée en pression supérieure à celle de l'antibiotique seul.

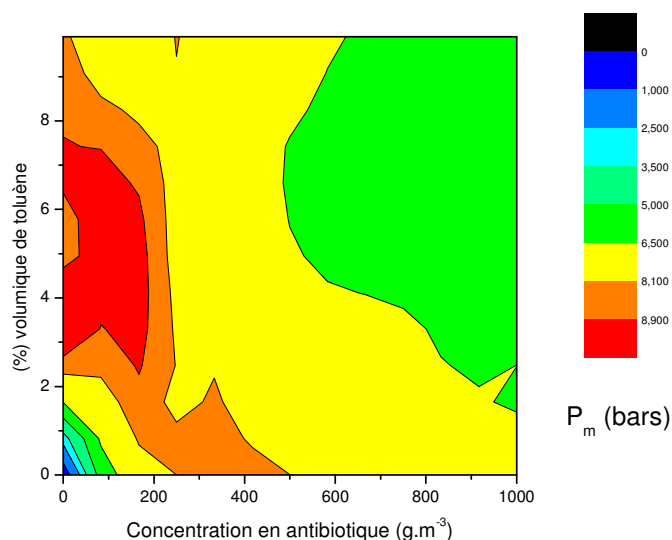


Figure II-23a. P_m du mélange en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en toluène.

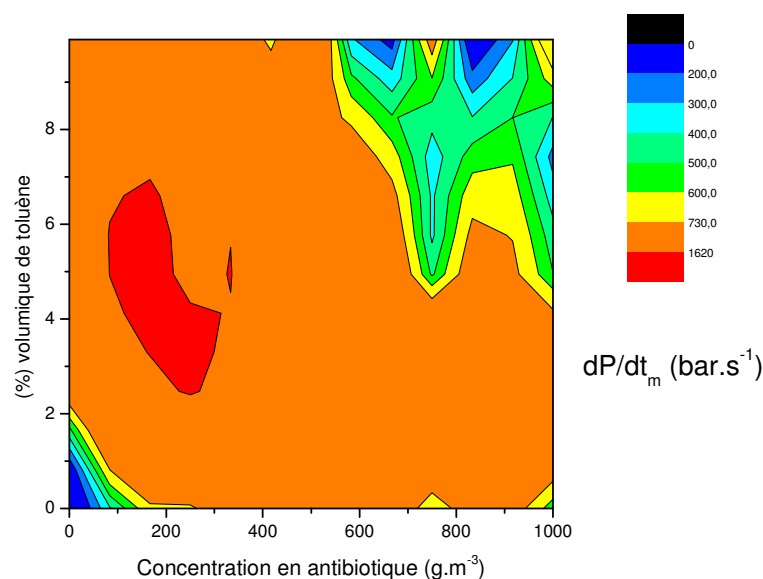


Figure II-23b. dP/dt_m du mélange en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en toluène.

Nous notons que par rapport aux deux précédents solvants, le toluène présente une moins grande volatilité. En effet, le pourcentage volumique à la saturation à 17 °C n'est que de 2,5 %. Les explosions de toluène seul n'ont pas montré de limitations dues à cette éventuelle saturation.

III-3-4) Cas du mélange antibiotique – éthanol

Les explosions de l'antibiotique ont été effectuées en présence d'éthanol à différentes teneurs volumiques (1 ; 2,1 ; 4,1 ; 12,2 ; et 20,4 %) (annexe 23). La teneur d'éthanol engendrant le maximum de pression du solvant seul est supérieure à 20,4% (cf. annexe 7 et 18). Cette valeur est surprenante car on est à la fois largement au dessus de la teneur de saturation (4,8 %) mais également au dessus de la LSE (15,4 %) de ce solvant à 17 °C.

La teneur stoechiométrique théorique déterminée à partir de la combustion totale de l'éthanol est de 6,3 %.



Les figures II-24a, b et c nous montrent l'évolution de la pression maximale, de la vitesse maximale de montée en pression et du temps de combustion en fonction de la concentration en antibiotique pour différentes teneurs en éthanol.

Le comportement du mélange hybride antibiotique – éthanol est le même que les précédents vis-à-vis des trois caractéristiques d'explosions citées ci-dessus. On remarque que la teneur en solvant à partir de laquelle on observe un changement de tendance est comprise entre 4,1 et 12,2 % (ce domaine englobe la teneur stoechiométrique théorique).

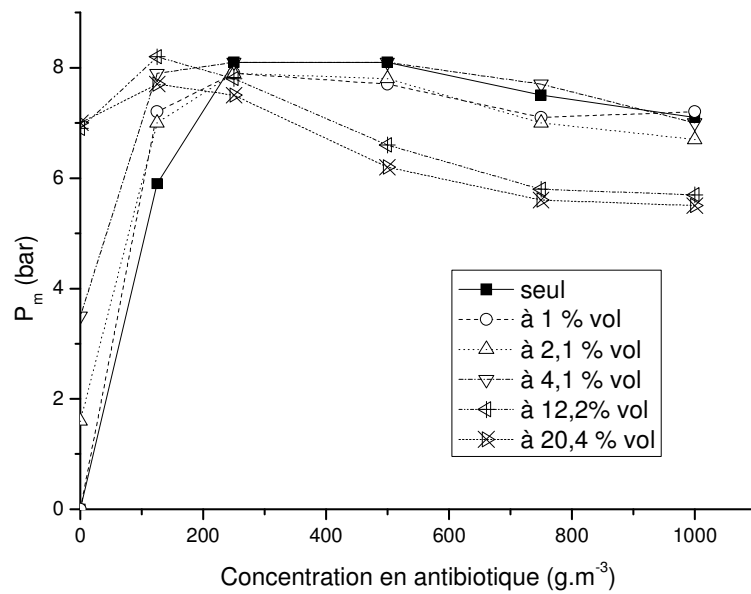


Figure II-24a. Pression maximale du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'éthanol dans l'atmosphère.

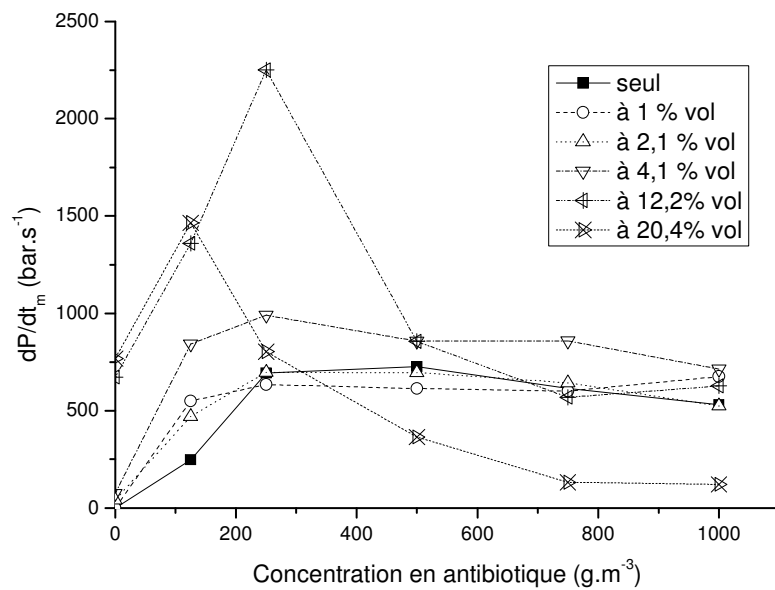


Figure II-24b. Vitesse maximale de montée en pression du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'éthanol dans l'atmosphère.

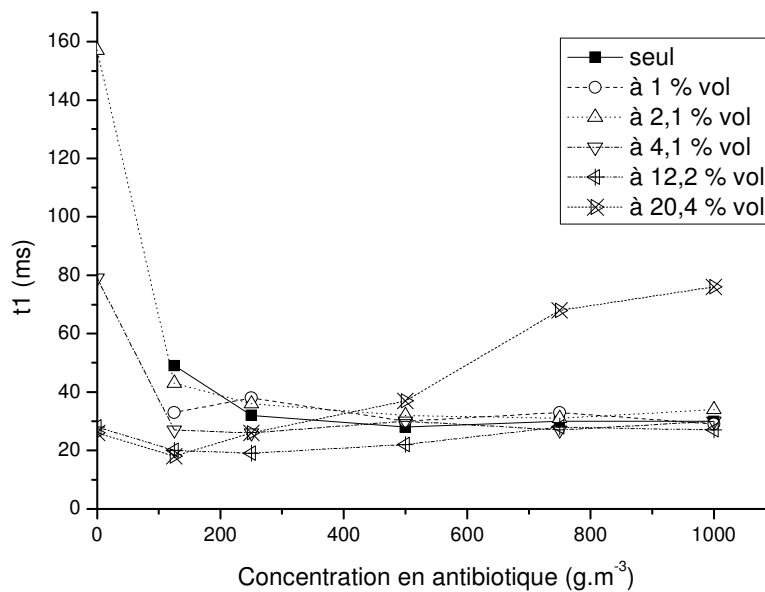


Figure II-24c. Temps de combustion du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique à différentes teneurs d'éthanol dans l'atmosphère.

Les caractéristiques explosives des différents mélanges étudiés sont données dans le tableau II-13.

Combustibles	$P_{\max}$ (bar)	$dP/dt_{\max}$ (bar.s ⁻¹)	$C_{\max}$ (g.m ⁻³)
Ethanol	7	770	$C_{\max}^{\text{solvant}} = 20,4 \text{ \% vol}$
Antibiotique	8,1	730	500
Hybride à 1 %	7,9	680	250
Hybride à 2,1 %	7,9	700	250
Hybride à 4,1 %	8,1	990	250
Hybride à 12,2 %	8,2	2250	125
Hybride à 20,4 %	7,7	1470	125

Tableau II-13. Valeurs de $P_{\max}$, $dP/dt_{\max}$ et $C_{\max}$ pour différents types de mélanges hybrides antibiotique – éthanol et des constituants purs.

Nos résultats ont été également représentés de façon à mettre en exergue les influences croisées de la concentration antibiotique et de la teneur en éthanol (figure II-25a et II-25b). Rappelons qu'expérimentalement les maxima de P_m et dP/dt_m pour l'éthanol seul sont obtenus pour des valeurs supérieures ou égales à 40,5 % (annexe 7). Dans le cadre de ces mélanges hybrides, nous ne sommes pas allés au-delà de 20,4 % en éthanol. Une telle teneur d'éthanol seul engendre une pression maximale de 7 bars et une vitesse de montée en pression de 770 bar/s.

Les figures II-25a et II-25b montrent que l'explosivité du mélange hybride antibiotique – éthanol est plus importante que celle des composés pris séparément dans leur gamme d'étude. Le domaine engendrant le maximum de pression est compris entre 100 et 450 g.m⁻³ d'antibiotique pour des teneurs en éthanol allant jusque 15 % vol.

L'effet de synergie des combustibles, en ce qui concerne la vitesse de montée en pression, se produit sur une gamme assez importante allant de 2,5 à 20,4 % pour l'éthanol et jusque 550 g.m⁻³ pour l'antibiotique.

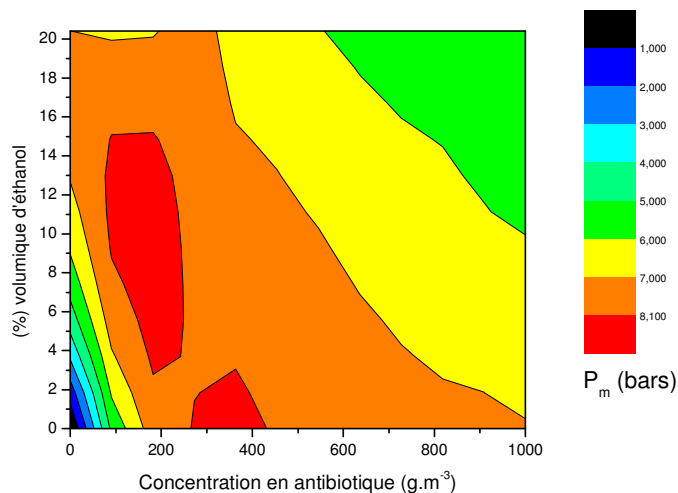


Figure II-25a. P_m du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en éthanol.

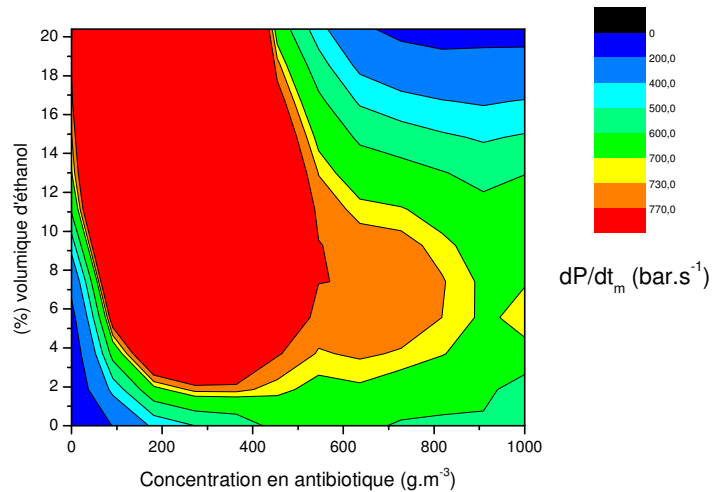


Figure II-25b. dP/dt_m du mélange hybride en fonction de la concentration en antibiotique et de la teneur en éthanol.

III-4) Influence de la poussière

Dans la partie précédente, nous avons étudié les explosions d'un même antibiotique en présence de différents solvants. Nous avons obtenu des tendances assez similaires quelque soit le solvant. Qu'en est-il si on utilise d'autres poussières en présence des solvants précédemment utilisés ? Pour répondre à cette interrogation, nous avons étudié de nouveaux mélanges hybrides : la niacine (vitamine B3) en présence d'éther diisopropylique et le stéarate de magnésium (lubrifiant utilisé dans l'industrie pharmaceutique) en présence d'éthanol.

III-4-1) Cas du mélange niacine – éther diisopropylique

Les explosions de niacine ont été effectuées en présence d'éther diisopropylique à différentes teneurs volumiques (0,3 ; 0,9 ; 1,7 ; 2,6 ; 3,4 %) (annexe 24). Pour rappel, la teneur d'éther diisopropylique engendrant le maximum de pression lors de l'explosion du solvant seul est de 2,6 % (annexe 7 et 18). Les résultats obtenus sont comparés aux explosions de niacine seule (figures II-26a, b et c).

Nous retrouvons les mêmes tendances que pour le mélange hybride antibiotique – éther diisopropylique. Les caractéristiques explosives des différents mélanges étudiés sont données dans le tableau suivant :

Combustibles	$P_{\max}$ (bar)	$dP/dt_{\max}$ (bar.s ⁻¹)	$C_{\max}$ (g.m ⁻³)
Ether diisopropylique	8,8	1310	$C_{\max}^{\text{solvant}} = 2,6 \text{ \% vol}$
Niacine	8,4	670	500
Hybride à 0,3 %	8,5	1150	500
Hybride à 0,9 %	8,8	1300	250
Hybride à 1,7 %	8,9	1570	125
Hybride à 2,6 %	9,0	1580	60
Hybride à 3,4 %	8,5	1100	60

Tableau II-14. Valeurs de $P_{\max}$, $dP/dt_{\max}$ et $C_{\max}$ pour différents types de mélanges hybrides niacine – éther diisopropylique et des constituants purs.

La comparaison de ce tableau et du tableau II-11 montre que les valeurs de $P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$ pour ce mélange sont légèrement supérieures (5 % pour la pression et 20 % pour la vitesse de montée en pression). On obtient globalement le même ordre de grandeur. On remarque aussi que les proportions de poussières et solvant engendrant les maxima de P_m et de dP/dt_m sont quasiment les mêmes dans les deux cas de figure. Cette tendance était prévisible, vu que la niacine et l'antibiotique ont des caractéristiques voisines ($P_{\max}$, $dP/dt_{\max}$ et $C_{\max}$).

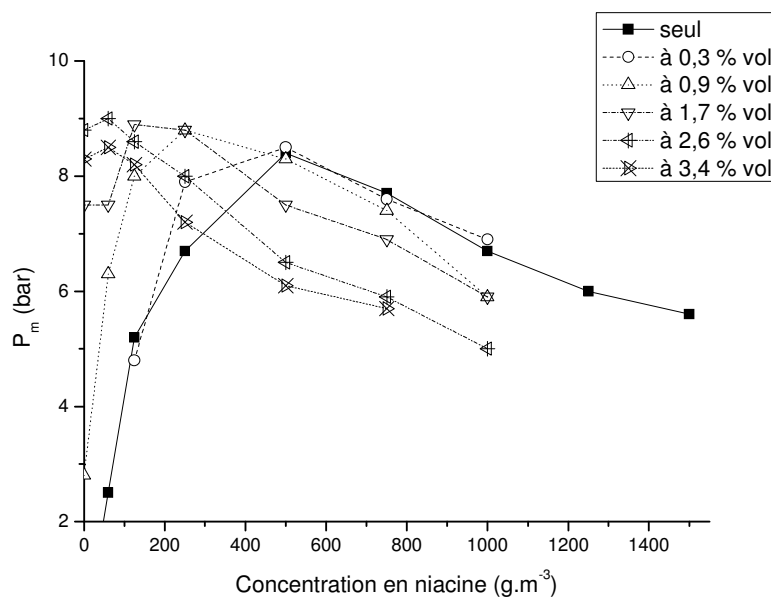


Figure II-26a. Pression maximale du mélange en fonction de la concentration en niacine à différentes teneurs d'éther diisopropylique.

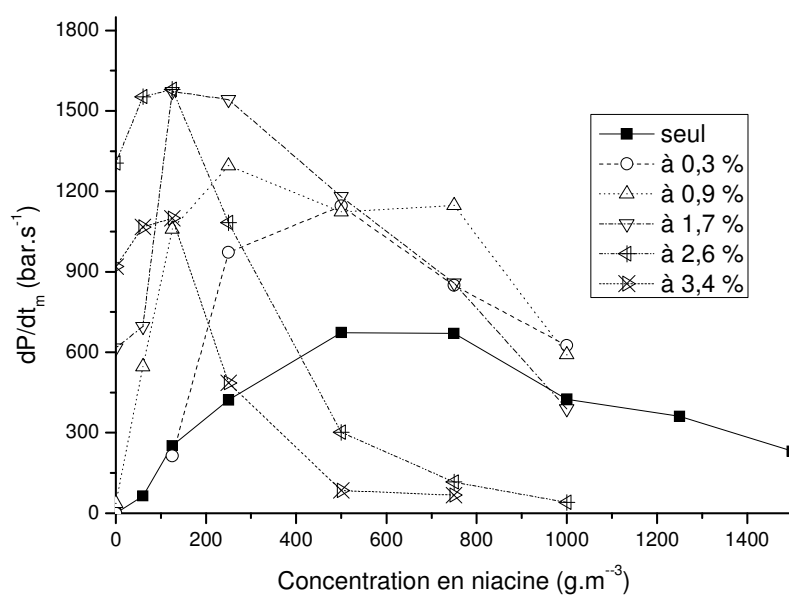


Figure II-26b. Vitesse maximale de montée en pression du mélange en fonction de la concentration en niacine à différentes teneurs d'éther diisopropylique.

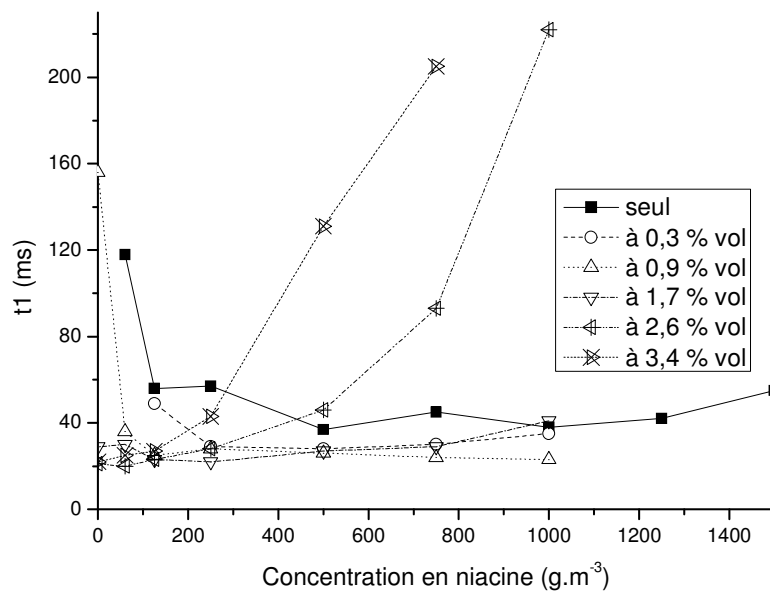


Figure II-26c. Temps de combustion du mélange en fonction de la concentration en niacine à différentes teneurs d'éther diisopropylique.

Les figures II-27a et II-27b montre les projections de P_m et de dP/dt_m que nous pouvons effectuer à partir des points expérimentaux. Une fois de plus, il apparaît que l'explosivité du mélange hybride est accrue. Le domaine d'explosivité de la niacine, en ce qui concerne la pression maximale, va jusque 450 g.m^{-3} pour des teneurs en éther diisopropylique comprises entre 0,8 et 3,2 % vol.

Contrairement au mélange hybride antibiotique-éther diisopropylique (figure II-21b), il se produirait une synergie entre la niacine et ce même solvant conduisant à un dépassement de la vitesse de montée en pression du solvant seul à des concentrations en antibiotique inférieure à 400 g.m^{-3} pour des teneurs en solvant comprises entre 0,7 et 3,4 %.

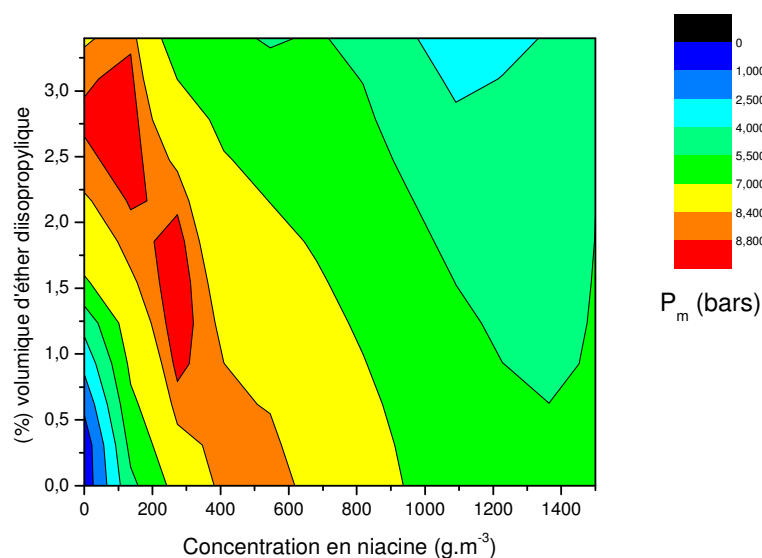


Figure II-27a. P_m du mélange hybride en fonction de la concentration en niacine et de la teneur en éther diisopropylique.

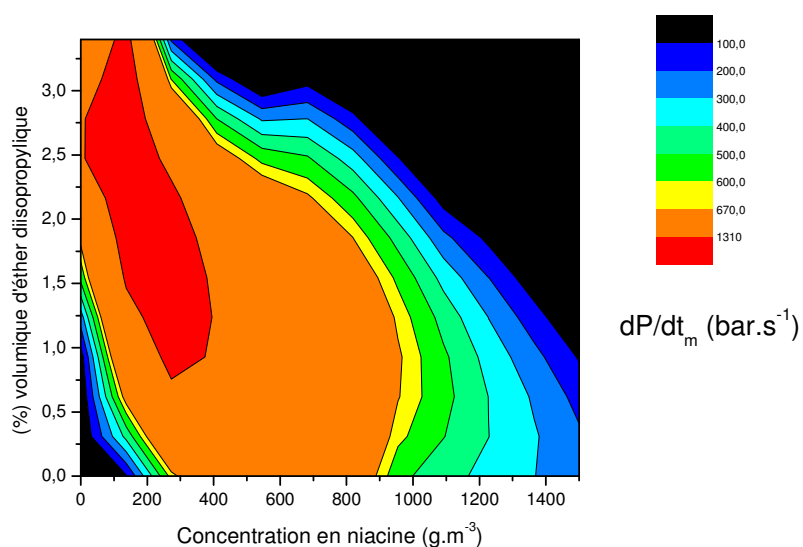


Figure II-27b. dP/dt_m du mélange hybride en fonction de la concentration en niacine et de la teneur en éther diisopropylique.

III-4-2) Cas du mélange stéarate de magnésium – éthanol

Les explosions de stéarate de magnésium ont été effectuées en présence d'éthanol à différentes teneurs volumiques (1 ; 4,1 ; 10,2 ; 14,2 ; 20,4 ; et 24,5 %) (annexe 25). Pour rappel, la teneur stoechiométrique théorique est de 6,3 %. 24,5 % d'éthanol seul engendre une pression maximale de 8,4 bars et une vitesse de montée en pression de 1810 bar.s⁻¹.

Les caractéristiques explosives du stéarate ($P_{\max} = 8,7$ bars et $dP/dt_{\max} = 990$ bar/s) sont plus élevées que celle de l'antibiotique étudié ($P_{\max} = 8,1$ bars et $dP/dt_{\max} = 727$ bar/s). Les principales caractéristiques explosives des différents mélanges étudiés sont résumées dans le tableau II-15 et les figures II-28 (a et b) présentent ces différentes caractéristiques en fonction de la teneur en éthanol.

Combustibles	$P_{\max}$ (bar)	$dP/dt_{\max}$ (bar.s ⁻¹)	$C_{\max}$ (g.m ⁻³)
Ethanol	8,4	1810	$C_{\max}^{\text{solvant}} = 24,5$ % vol
Stéarate de magnésium	8,7	990	250
Hybride à 1 %	7,3	720	125
Hybride à 4,1 %	8	840	250
Hybride à 10,2 %	7,5	820	250
Hybride à 14,2 %	9,8	1580	425
Hybride à 20,4 %	8,1	992	250
Hybride à 24,5 % (*)	8,4	1810	0

Tableau II-15. Valeurs de $P_{\max}$, $dP/dt_{\max}$ et $C_{\max}$ pour différents types de mélanges hybrides stéarate de magnésium – éthanol et des constituants purs. (*) $P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$ sont obtenus pour une concentration en poussière nulle.

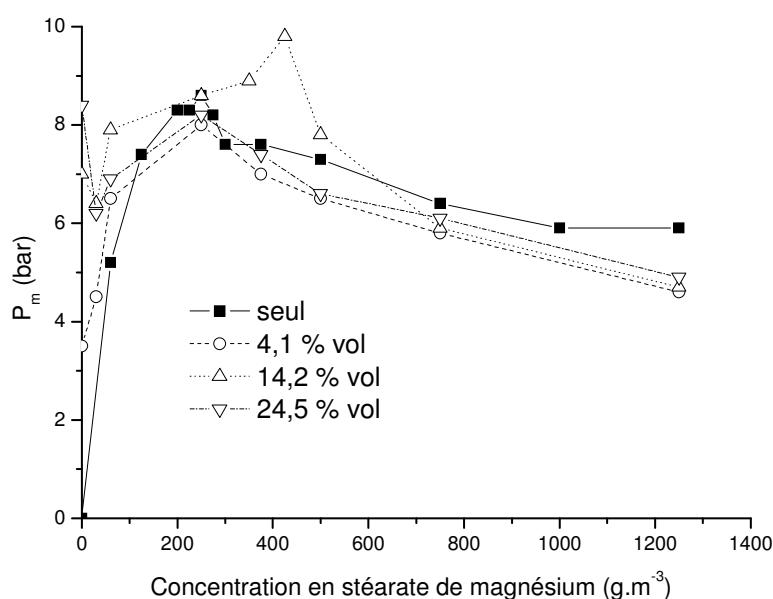


Figure II-28a. Pression maximale du mélange en fonction de la concentration en stéarate de magnésium à différentes teneurs d'éthanol.

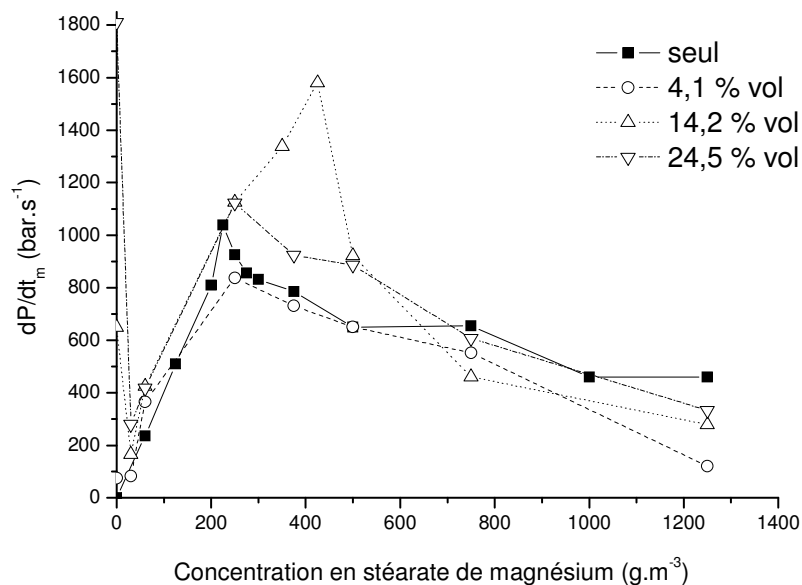


Figure II-28b. Vitesse maximale de montée en pression du mélange en fonction de la concentration en stéarate de magnésium à différentes teneurs d'éthanol.

On ne retrouve pas tout à fait le même comportement que le mélange hybride antibiotique – éthanol. Certes aux faibles concentrations l'ajout d'éthanol accroît la pression et la vitesse de montée en pression de la poussière, mais la $C_{\max}$ semble être constant voire croître avec la teneur en éthanol ce qui est contraire à tout ce que nous avons constaté précédemment. En effet, on observe qu'à 14,2 % en éthanol la $C_{\max}$ passe de 250 à 425 g.m⁻³. A cette composition du mélange, la pression maximale obtenue est au-delà des pressions maximales de chacun des composés (15 % d'augmentation). La vitesse de montée en pression atteint également un maximum qui reste en dessous de la vitesse maximale de montée en pression du solvant seul dans la gamme [0- 24,5%].

La tendance du mélange hybride stéarate de magnésium – éthanol obtenue à partir des points expérimentaux montre bien qu'il peut se créer une synergie entre les deux composés engendrant une $P_{\max}$ entre 150 et 250 g.m⁻³ d'antibiotique pour des teneurs en éthanol supérieures à 21 % (figure II-29a).

En revanche la $dP/dt_{\max}$ du mélange reste en dessous la $dP/dt_{\max}$ de l'éthanol dans notre gamme d'étude (figure II-29b), contrairement à ce qui avait été observé pour le mélange hybride antibiotique-éthanol (figure II-25b).

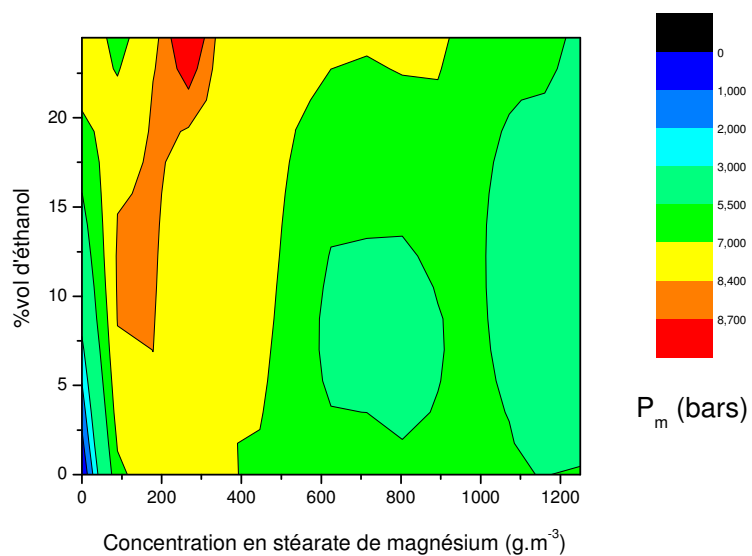


Figure II-29a. P_m du mélange hybride en fonction de la concentration en stéarate de magnésium et de la teneur en éthanol.

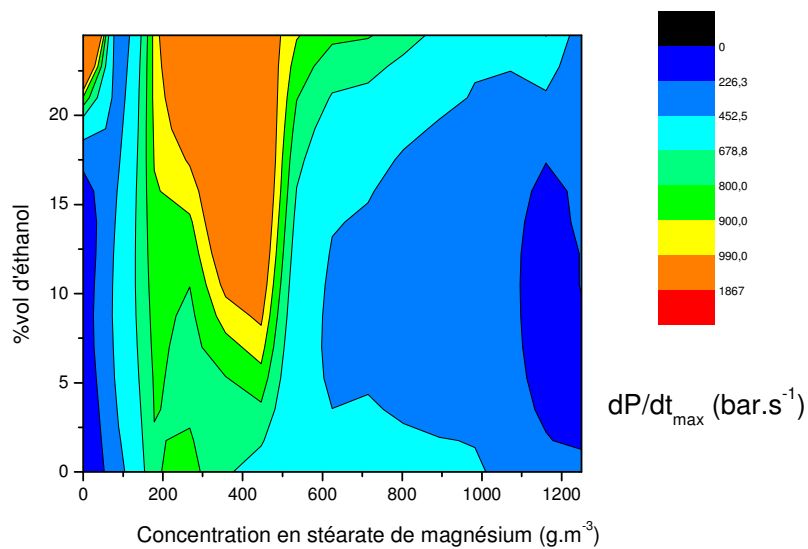


Figure II-29b. dP/dt_m du mélange hybride en fonction de la concentration en stéarate de magnésium et de la teneur en éthanol.

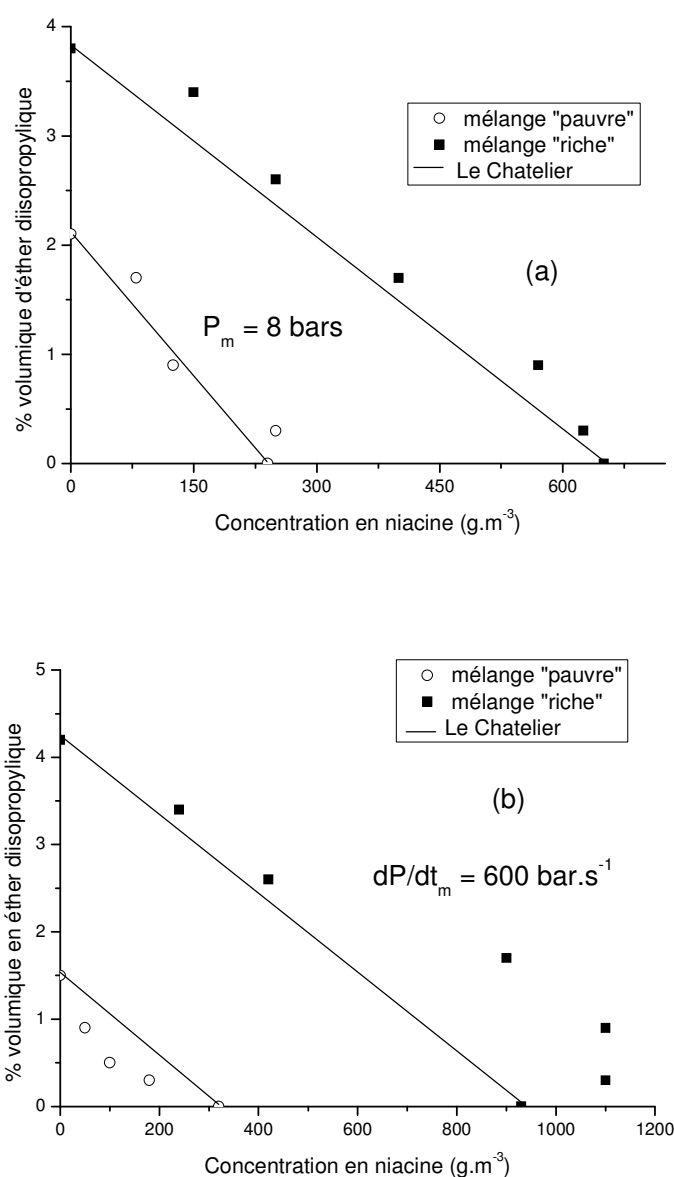
III-5) Récapitulatif et grandes tendances

Les quelques mélanges hybrides que nous avons présentés nous permettent de tirer quelques grandes tendances.

La première remarque est qu'aux faibles concentrations en poussières (juste au dessus de la concentration minimale explosible) la présence de solvant rend la poussière plus explosive. Il en résulte un déplacement de la concentration minimale explosible et également de la $C_{\max}$ de la poussière vers de plus faibles concentrations.

A contrario pour de fortes concentrations en poussières, l'ajout de solvant au-delà de la teneur stoechiométrique du solvant seul, mitige fortement l'explosion.

D'autre part, il est possible de comparer les mélanges poussière-solvant engendrant une pression P_m ou une vitesse de montée en pression dP/dt_m donnée par rapport à la loi de Le Chatelier [figures II-30 (a et b)].



Figures II-30 (a et b) : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et la loi de Le Chatelier pour des mélanges niacine-éther diisopropylique à $P_m = 8$ bars (a) et $dP/dt_m = 600$ bar.s⁻¹ (b).

En ce qui concerne « l'isopression », Il semblerait que la loi de Le Chatelier soit en accord avec les résultats expérimentaux, notamment pour les mélanges « pauvres » (figures 19a, 21a, 23a, 25a, 27a et 29a). Ce résultat a été déjà observé par plusieurs auteurs [3, 53, 56-57] pour les limites inférieures d'inflammabilité de plusieurs mélanges hybrides. En revanche, la loi de Le Chatelier s'applique difficilement en ce qui concerne la vitesse de montée en pression (figures 19b, 21b, 23b, 25b, 27b et 29b). La figure II-30b montre également que pour les mélanges « pauvres », les proportions de poussières ou de solvant peuvent être inférieures à celles prédites par le modèle : le mélange hybride semble augmenter la vitesse de l'explosion. Cashdollar [3] a observé le même phénomène en étudiant la limite d'inflammabilité du mélange charbon à basse volatilité-méthane. Pour les mélanges « riches », nous observons des proportions de poussières ou de solvants supérieures à celles du modèle. Cette déviation devient importante pour de fortes concentrations en poussières et est probablement due à la limitation en oxygène.

Pour le dimensionnement des équipements de protection tels que les événements, les deux paramètres importants sont $P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$. Il semblerait que la $P_{\max}$ du mélange hybride soit généralement assez proche de celle du composé possédant la $P_{\max}$ la plus importante. Cependant le mélange stéarate de magnésium – éthanol nous a montré que la $P_{\max}$ du mélange peut être bien supérieure.

En ce qui concerne la $dP/dt_{\max}$, nos travaux ont montré qu'il pouvait exister un effet de synergie entre la poussière et le solvant qui conduirait à une vitesse maximale d'accroissement de la pression plus importante. Pour une même poudre, ce phénomène a été surtout observé pour les solvants les moins volatils, l'éthanol et le toluène (P^{sat} en annexe 7).

Il est donc vivement conseillé, en cas de mélanges hybrides sur un procédé industriel, de mesurer expérimentalement les caractéristiques explosives de ce mélange afin de mettre en place des moyens de prévention et de protection adéquate. Cette détermination expérimentale est assez lourde et une projection à partir des points expérimentaux judicieusement choisis (plan d'expérience) permet de d'observer les tendances du mélange et de définir un domaine d'explosivité critique.

Cette étude doit être complétée car il nous est difficile de conclure sur l'influence de la poudre sur l'explosivité des mélanges hybrides pour un même solvant. Il faudrait également étudier comment se crée ce phénomène de synergie entre le solvant et la poudre et quelles en sont toutes les causes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Laurent A., 2003, *Sécurité des Procédés Chimiques - Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*. TEC&DOC, Paris.
- [2] Eckhoff R. K., 2003, *Dust Explosions in the process industries (third edition)*. Gulf Professional Publishing.
- [3] Cashdollar K. L., 2000, Overview of Dust Explosibility Characteristics, *J. Loss Prev. Process Industries*, 13 : 183- 199.
- [4] Directive ATEX n° 94/9/CE – 23 Mars 1994, *Journal officiel des communautés européennes*, L 100/1.
- [5] Directive ATEX n° 99/92/CE – 16 Décembre 1999, *Journal officiel des communautés européennes*, L 23/57.
- [6] Décret n° 2002-1553 du 24 Décembre 2002 relatif aux dispositions concernant la prévention des explosions applicables au lieu de travail. *Journal officiel de la république française*.
- [7] Décret n° 2002-1554 du 24 Décembre 2002 relatif aux dispositions concernant la prévention des explosions que doivent observer les maîtres d'ouvrage lors de la constructions de lieu de travail. *Journal officiel de la république française*.
- [8] CEI. Norme internationale 1241-2-1: *Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles-partie 2 : méthodes d'essai – section 1 : méthodes de détermination de la température minimale d'inflammation de la poussière*. Commission Electrotechnique Internationale, Genève, première édition, 1994a.
- [9] Cleuet A., Gros P., 1989, *Les mélanges explosifs – gaz et vapeurs, poussières liquides, solides*. INRS.
- [10] Lödel R., 1992, *Incendies et explosions de métaux en poudre*. Rapports scientifiques et techniques de l'INERIS.
- [11] Field P., 1982, *Dust Explosions*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York.
- [12] Bicocchi S., L'hospitalier S. 2002, *Les techniques de dépoussiérage des fumées industrielles – Etat de l'art*. Lavoisier TEC&DOC, Paris.
- [13] Nagy J., Verakis H. C., 1983, *Development and Control of Dust Explosions*. Marcel Dekker, New York.
- [14] Amyotte P. R., Soundararajan R., Pegg M. J., 2003, An investigation of iron sulphide dust minimum ignition temperatures. *Journal of Hazardous Materials A97* : 1 – 9.
- [15] Hamdan M. A., Qubbaj A., 1998, Inhibition effect of inert compounds on oil shale dust explosion, *Applied Thermal Engineering*, 18 – 5 : 221-229.
- [16] CEI. Norme internationale 1241-2-3: *Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles - partie 2 : méthodes d'essai – section 3 : méthodes de détermination de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges air/poussières*. Commission Electrotechnique Internationale, Genève, première édition, 1994b.
- [17] Nifuku M., Tsujita H., Fujino K., Takaichi K., Barre C., Paya E., Hatori M., Fujiwara S., Horiguchi S., Sochet I., 2006, Ignitability assessment of shredder dusts of refrigerator and prevention of the dust explosion, *J. Loss Prev. Process Industries*, 19:181-186.
- [18] Gubin E. I., Dik I. G., 1986, Ignition of a Dust Cloud by a Spark, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 22 2, pp 135-141.
- [19] Cashdollar K. L., 1996, Coal Dust Explosibility, *J. Loss Prev. Process Industries*, 9 : 65- 76.
- [20] Soundararajan R., Amyotte P. R., Pegg M. J., 1996, Explosibility hazard of iron sulphide dusts as a function of particle size, *Journal of Hazardous Materials*, 51, pp 225-239.

- [21] Lai F. S., Garret D. W., Fan L. T. , 1982, Study of Mechanisms of Grain Dust Explosion as Affected by Particle Size and Composition. I. Review of Literature, *Powder Technology*, 32, pp 193-202.
- [22] Pilão R., Ramalho E., Pinho C. , 2004, Influence of initial pressure on the explosibility of cork dust/air mixtures, *J. Loss Prev. Process Industries*, 17, pp 87- 96.
- [23] Code du travail français, *sous-section I : Aération – Assainissement, Article R 232-5-1.*
- [24] INRS, 2003, *Emploi des matériaux pulvérulents*. Guide de la ventilation n°17 – ED 767.
- [25] NFPA 654, 2006, *Standard for prevention of fire and dust explosions from the manufacturing, processing and handling of combustible particulate solids*. National Fire Protection Association.
- [26] Chawla N., Amyotte P. R., Pegg M. J., 1996, A comparison of experimental methods to determine the minimum explosible concentration of dusts, *Fuel*, 75, pp 654-658.
- [27] Going J. E., Chatrathi K., Cashdollar K. L. , 2000, Flammability limit measurements for dusts in 20-L and 1-m³ vessels, *J. Loss Prev. Process Industries*, 13, pp 209-219.
- [28] Sapko M. J., Weiss E. S., Cashdollar K. L., Zlochower I. A. , 2000, Experimental mine and laboratory dust explosion research at NIOSH, *J. Loss Prev. Process Industries*, 13, pp 229-242.
- [29] Mintz K. J., 1995, Problems in experimental measurements of dust explosions, *Journal of Hazardous Materials* 42 : 177-186.
- [30] Van der Wel P. G. J., Van Veen J. P. W., Lemkowitz S. M., Scarlett B., van Wingerden C. J. M. , 1992, An interpretation of dust explosion phenomena on the basis of time scales, *Powder Technology*, 71, pp 207-215.
- [31] Amyotte P. R., Baxter B. K., Pegg M. J., 1990, Influence of initial pressure on spark-ignited dust explosions, *J. Loss Prev. Process Industries*, 3, pp 261-263.
- [32] Siwek R., 1996, Determination of technical safety indices and factors influencing hazard evaluation of dusts, *J. Loss Prev. Process Industries*, 9, pp 21-31.
- [33] Matsuda T., Yashima M., Nifuku M., Enomoto H., 2001, Some aspects in testing and assessment of metal dust explosions, *J. Loss Prev. Process Industries*, 14, pp 449-453.
- [34] Delepine A., 2000, *Caractérisation de l'explosivité des poudres à l'aide de la sphère de 20 litres*. DEA Génie des Procédés, INPL-ENSIC Nancy.
- [35] Kwok Q. S. M., Fouchard R. C., Turcotte A., Lightfoot P. D., Bowes R., Jones D. E. G., 2002, Characterization of Aluminium Nanopowder Compositions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27 : 229-240.
- [36] Kwok Y. M., Gromov A. A., Ilyin A. P., Popenko E. M., Rim G., 2003, The mechanism of combustion of superfine aluminium powders. *Combustion and Flame*, 133 : 385-391.
- [37] Callé S., Klabá L., Thomas D., Perrin L., Dufaud O, 2005, Influence of size distribution and concentration on wood dust explosion. Experiments and reaction modelling. *Powder Technology* 157 : 144-148.
- [38] Scacchi G., Bouchy M., Foucault J., 1996, *Cinétique et Catalyse*. TEC&DOC Lavoisier, Paris.
- [39] Pilão R., Ramalho E., Pinho C., 2006, Overall characterisation of cork dust explosion. *J. of Hazardous Materials*, 133 : 183-195.
- [40] Melcion J. P., J. P. Ilari, 2003, *Technologie des pulvérulents dans les IAA*. TEC&DOC, Paris.
- [41] Cooper, 1996, *Explosives Engineering*. Wiley-Vch. New York.
- [42] Glor M., 2006, Transfer of powder into flammable solvents overview of explosion hazards and preventive measures, *J. Loss Prev. Process Industries*, 19,6, pp 656- 663.
- [43] Engler C., 1885, *Beitrag zur Kenntniss der Staubexplosionen Chemische Industrie*, pp 171- 173.

- [44] Reeh D., 1979, Das Explosionsverhalten von Staub/Gas/Luft-Gemischen. (*Hybride Gemische, Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*) 32, p38.
- [45] Pellmont G., 1980, *Minimum Ignition Energy of Combustible Dusts and Explosion Behaviour of Hybrid Mixtures*, 3rd Int. symposium on loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 3, pp 851- 862, Bâle.
- [46] Nindelt G., Lukas W., Junghans R., 1981, Untersuchungsergebnisse zur Explosionsneigung hybrider Gemische beim Elektroabscheiderbetrieb. *Staub-Reinhalt. Luft* 41, pp 184-189.
- [47] Torrent J. G., Fuchs J. C., 1989, *Flammability and explosion propagation of methane/coal dust hybrid mixtures*, Proceedings of the 23rd international conference of the safe mining research institute, Washington DC.
- [48] ISO Method 6184-3 : *Explosion protection system. Determination of explosion indices of fuel/air mixtures other than dust/air and gas/air mixtures*. International Organization for Standardization, 1985.
- [49] Veyssière B., 1992, Development and propagation regimes of dust explosions. *Powder Technology*, 71 : 171 - 180.
- [50] Veyssière B., Khasainov B. A., 1991, A model for steady, Plane, Double-Front Detonations (DFD) in gaseous Explosive Mixtures with Aluminium Particles in Suspension. *Combustion and Flame* 85 : 241 – 253.
- [51] Denvekits A., 2005, *Dusts explosion experiments : measurements of explosion indices of graphite dust in hydrogen-containing atmospheres*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7114, Forschungszentrum Karlsruhe.
- [52] Chatrathi K., 2004, Dust and hybrid explosibility in 1 m³ spherical chamber, *Process Safety Progress*, 13, 4, pp 183- 189.
- [53] Pilão R., Ramalho E., Pinho C., 2006, Explosibility of cork dust in methane/air mixtures, *J. Loss Prev. Process Industries*, 19, pp 17- 23.
- [54] Fiches toxicologiques INRS : n  3  dition 2003 – Acétone ; n  48  dition 1997 – Ethanol ; n  74  dition 2004 – Toluène.
- [55] Base de données allemande Berufsgenossenschaftliches BGIA, www.hvbg.de.
- [56] Amyotte P. R., Mintz K. J., Pegg M. J., Sun Y. H., Wilkie K. I., 1991, Laboratory investigation of the dust explosibility characteristics of three Nova Scotia coals. *J. Loss Prev. Process Industries*, 4:102 – 109.
- [57] Zabetakis M. G., 1965, *Flammability characteristics of combustible gases and vapours*. US Bureau of Mines, Bulletin 503.

Chapitre III : Détermination et modélisation de la cinétique de combustion des poussières

La modélisation des explosions de poussières peut se révéler d'un grand intérêt pour les industries liées aux matériaux pulvérulents. En effet, elle constitue un moyen de prévision de l'explosivité des poussières en cas de modifications du procédé (taille des particules, humidité relative, turbulence, présence de solvant) sans qu'une batterie de tests expérimentaux soit effectuée. Notre démarche peut s'inscrire plus généralement dans l'esprit du projet européen REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) [1] qui nécessitera notamment la détermination de l'explosivité de milliers de poudres chimiques qui présenteront une production annuelle de plus de 10 tonnes.

Plusieurs auteurs ont déjà travaillé sur la modélisation du phénomène d'explosion de poussières [2-8]. Des modèles mathématiques assez complexes prenant en compte, d'une part, les deux phases gaz et solide selon la méthode Euler-Euler ou Euler-Lagrange et la turbulence du système [2-5] et d'autre part, les caractéristiques morphologiques de la flamme qui se propage [7-8], permettent tant bien que mal de prédire l'explosivité d'une poussière. La compilation de ces différents modèles est assez lourde car elle fait appel à toute une série de méthodes numériques et de logiciels de calculs [2]. Notre but est d'arriver à une estimation convenable de la pression maximale $P_{\max}$ et de la vitesse maximale de montée en pression $dP/dt_{\max}$ d'une poudre à partir d'un modèle simple se basant sur les échanges de matière et de chaleur lors de l'explosion ainsi qu'en utilisant un modèle thermodynamique des gaz.

Pascaud et al. [9-10] ont développé un modèle se basant également sur les échanges de chaleur et de matière. Ils ont considéré que la combustion de la poussière pouvait être décrite par la théorie de la collision entre les particules de gaz et de solide. Ils ont certes obtenu des résultats encourageants mais cette théorie fait intervenir plusieurs paramètres ajustables.

Les échanges de matière sont pilotés par la cinétique de consommation du combustible. Les modèles cités précédemment développent, certes les processus réactionnels (pyrolyse des particules avec émission de gaz ou oxydation en surface), mais pas assez la détermination des paramètres cinétiques de ces mécanismes (constante cinétique, coefficient de diffusion ou coefficient de transfert de matière). Nous tâcherons donc, dans un premier temps, d'obtenir un ordre de grandeur de ces paramètres cinétiques. Par conséquent, notre objectif sera de prédire $P_{\max}$ et $dP/dt_{\max}$ à partir des constantes cinétiques de combustion du matériau.

Ce travail est un approfondissement de l'étude initiée par Callé et al. sur la modélisation d'explosion de poussières de bois [11].

I) DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE COMBUSTION

Comme présenté dans le chapitre 1, les constantes cinétiques de combustion sont déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG). Selon que le cycle de température imposé soit une isotherme ou avec une rampe de température, l'exploitation des courbes ATG se fera différemment. Les différents mécanismes réactionnels susceptibles de se produire durant une réaction gaz/solide ayant été abordés au chapitre 1 (partie VI), nous présenterons les exploitations des courbes ATG obtenues selon que l'on travaille en mode isotherme ou avec une rampe de température. Notre approche se voulant prospective dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à un seul matériau : le sucre glace.

I-1) Exploitations des résultats d'ATG isotherme du sucre glace

Chacune des courbes de la figure III-1 représente le taux de conversion en fonction du temps à une température donnée. Nous observons que le domaine de taux de conversion varie beaucoup entre 100 et 400 °C et à 100 °C, le taux de conversion est quasi-nul.

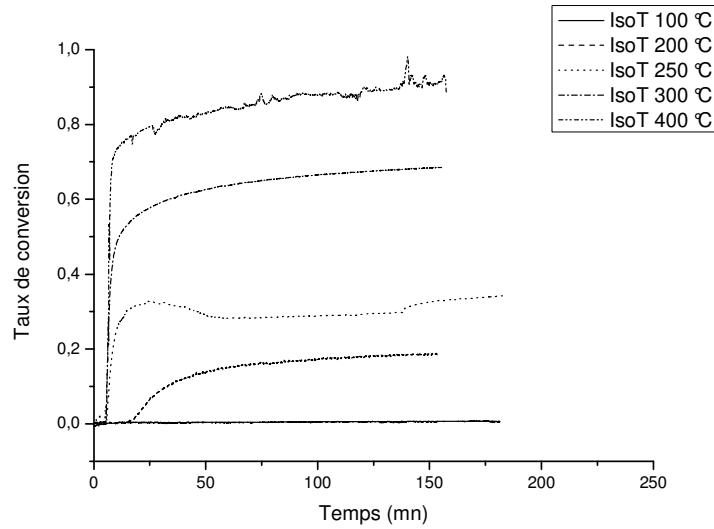


Figure III-1. Courbes d'ATG du sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$) à différentes températures.

En effectuant une régression non linéaire des courbes obtenues à partir des formes intégrées du tableau I-4 (chapitre I) pour les différents régimes, nous déterminons le régime qui correspond le mieux à la réaction ainsi que le paramètre cinétique correspondant (figure III-2a et 2b).

Ainsi, à chaque température, une constante cinétique [k , k_i , k_D ou D_e (chapitre I)] est obtenue. Dans l'hypothèse où ces paramètres suivent la loi d'Arrhenius, en traçant par exemple $\ln(k)$ vs $1/T$, on a accès à l'énergie d'activation E et au facteur préexponentiel A .

La figure III-2a présente le tracé du temps en fonction du taux de conversion à 200 °C. Un ajustement des paramètres inhérents aux mécanismes réactionnels est effectué au vu des tendances recueillies expérimentalement. L'ordre partiel du gaz est fixé à 1 dans le cas du régime chimique. La comparaison des différents coefficients de régression liés aux différents modèles permettra de déterminer le régime prépondérant.

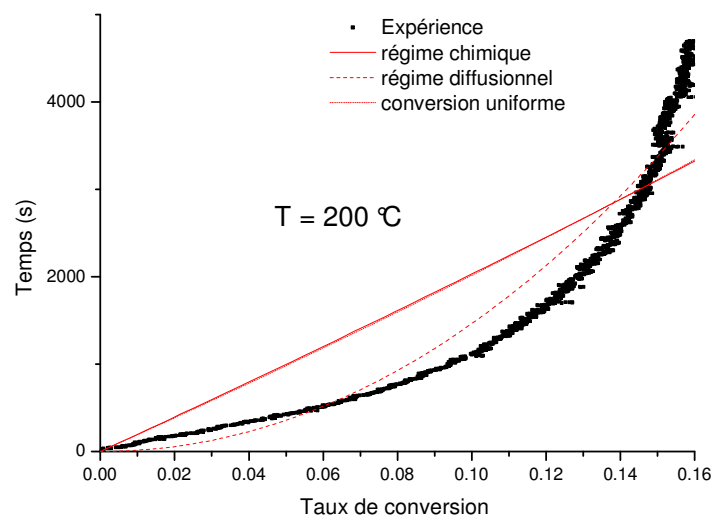


Figure III-2a. Tracés du temps de réaction en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 200 \text{ °C}$.

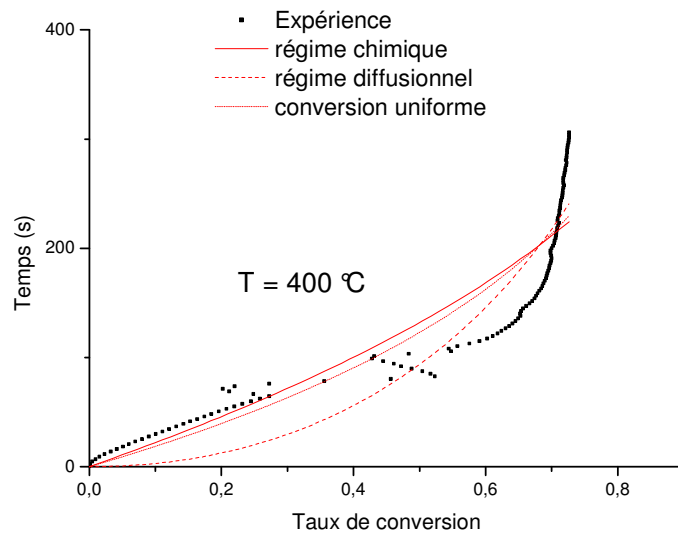


Figure III-2b. Tracés du temps de réaction en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 400\text{ °C}$.

Il semblerait qu'à 200 °C , le régime représentant le mieux la réaction est celui de la diffusion (figure III-2a et annexe 27). Il en est de même pour les températures de 250 et 300 °C (tableau III-1 et annexe 27). Cependant, le modèle à conversion uniforme et le régime chimique semblent aussi bien représenter la réaction à 400 °C que le régime diffusionnel (figure III-2b).

Température	R^2 régime chimique	R^2 régime diffusionnel	R^2 conversion uniforme	Taux de conversion
200 °C	0,73	0,92	0,73	$0 < X < 0,15$
250 °C	0,82	0,96	0,83	$0 < X < 0,3$
300 °C	0,71	0,88	0,73	$0 < X < 0,5$
400 °C	0,83	0,86	0,85	$0 < X < 0,7$

Tableau III-1 : Coefficients de régression des différents régimes appliqués.

Le régime diffusionnel semble prépondérant aux faibles températures et représentent de moins en moins bien la réaction lorsque la température augmente. Le modèle qui pourrait prendre en compte ce changement progressif de régime serait le modèle à cœur rétrécissant dans sa globalité (les résistances en série). Si on considère qu'il s'applique entre 200 et 400 °C , l'examen des trois paramètres ajustables (t_{0D} , t_{0i} , t_{0c}) qui correspondent respectivement aux temps de consommation totale relatifs au régime de transfert externe, de diffusion dans les cendres et au régime chimique, montre que le processus de diffusion dans les cendres reste largement prépondérant (Tableau III-2).

$T\text{ (°C)}$	$t_{0D}\text{ (s)}$	$t_{0i}\text{ (s)}$	$t_{0c}\text{ (s)}$	R^2	$D_e\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
200	$5 \cdot 10^{-16}$	419285	10^{-15}	0,92	$6 \cdot 10^{-14}$
250	10^{-17}	13875	10^{-17}	0,96	$1,8 \cdot 10^{-12}$
300	$5 \cdot 10^{-18}$	3350	10^{-18}	0,88	$7,6 \cdot 10^{-12}$
400	10^{-18}	850	10^{-18}	0,86	$3 \cdot 10^{-11}$

Tableau III-2. Paramètres d'ajustement du modèle à cœur rétrécissant - Diffusivité effective de l'oxygène dans les cendres à différentes températures.

En effet, lorsque tous les processus interviennent en série, le temps de réaction et le taux de conversion sont reliés par la relation suivante [12] :

$$t = t_{0D}X + t_{0i}[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] + t_{0c}[1 - (1 - X)^{1/3}] \quad \text{Equation (1)}$$

Le paramètre d'ajustement pour le mécanisme de diffusion dans les cendres (t_{0i}) est proportionnel à la diffusivité effective de l'oxygène dans les cendres D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (voir tableau I-4). Le paramètre D_e dépend de la température selon la loi de type Arrhenius suivante :

$$D_e = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Equation (2)}$$

Le tracé de $\ln(D_e)$ vs $1/T$ (Tableau III-2) nous renseigne sur l'énergie d'activation et sur la diffusivité à température infini. Nous obtenons pour le sucre une énergie d'activation $E = 83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et une diffusivité maximale $D_0 = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure III-3).

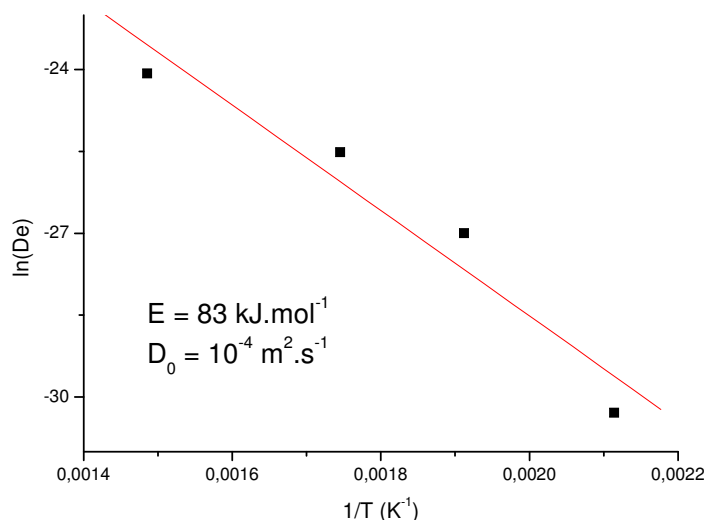


Figure III-3. Détermination des paramètres cinétiques de diffusion dans les cendres pour le sucre glace $d_{50} = 22 \mu\text{m}$

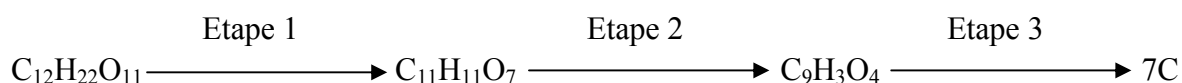
Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie des valeurs de diffusivité effective de l'oxygène dans le sucre. Plusieurs auteurs [13-17] ont travaillé sur la détermination des paramètres de composés organiques par analyse thermogravimétrique. Le régime chimique a été très souvent admis comme étant le régime prépondérant. Par conséquent, il devient difficile de trouver des résultats relatifs à une prépondérance du régime diffusionnel dans la bibliographie, dans ce cas de figure. Zhong [18] a étudié la sulfatation du carbonate de calcium par le dioxyde de soufre entre 700 et 800°C par analyse thermogravimétrique en isotherme. En appliquant le modèle à cœur rétrécissant, il obtient une énergie d'activation en régime diffusionnel de l'ordre de $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Au vu de ce résultat, nous obtenons un bon ordre de grandeur pour le sucre glace.

L'exploitation des courbes de thermogravimétrie aux différentes températures a montré qu'à partir de 400 °C, les mécanismes faisant intervenir un processus chimique (régime chimique dans le cas du modèle à cœur rétrécissant ou modèle à conversion uniforme) représentent la

réaction aussi bien que le régime diffusionnel. Il est donc possible d'envisager que la température favorise le processus chimique par rapport à la diffusion.

I-2) Exploitations des résultats d'ATG avec rampe de température du sucre glace

La figure III-4 montre que les courbes ATG présentent deux vagues, représentant chacune une étape différente dans l'oxydation des produits. Il faudra donc traiter chaque vague séparément. Kumaresan et Babu [14] proposent la décomposition du sucre suivante soumise à une rampe de température :



La première étape qui débute aux alentours de 210 °C est très rapide et correspond à une déshydratation des groupements –OH libres ne participant pas aux liaisons hydrogène (3H₂O) ainsi qu'à une expulsion de CO (1 CO) et d'hydrogène (2H₂). A la fin de cette étape, la perte en masse est de 25 %. La deuxième étape est légèrement moins rapide que la première et conduirait à la formation d'une nouvelle molécule de CO, à quatre molécules de H₂ et à une molécule de CO₂. Elle débute à 230 °C et la perte de masse est de 23 %. La dernière étape commence à 280 °C et est assez lente par rapport aux précédentes (se poursuit au-delà de 770 °C). L'expulsion de deux molécules de CO₂ ainsi que deux molécules de H₂ conduirait à une perte en masse de 27 %.

Toutes nos courbes montrent deux vagues ; on peut raisonnablement supposer que les deux premières étapes sont confondues.

A l'aide du tableau I-4 et des mécanismes réactionnels cités au chapitre 1 (partie VI), on trace F_{mn} en fonction de $1/\beta$ pour plusieurs mécanismes réactionnels et on choisit celui qui présente le meilleur coefficient de corrélation. Les coordonnées des courbes de la figure précédente (annexe 28) permettent d'effectuer ce tracé (figure III-5).

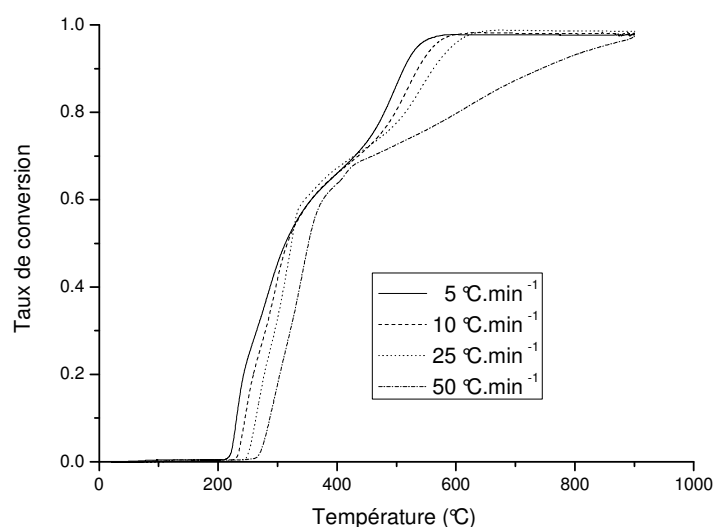


Figure III-4. Courbes d'ATG du sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$) portant le taux de conversion en fonction de la température pour différentes rampes de températures imposées.

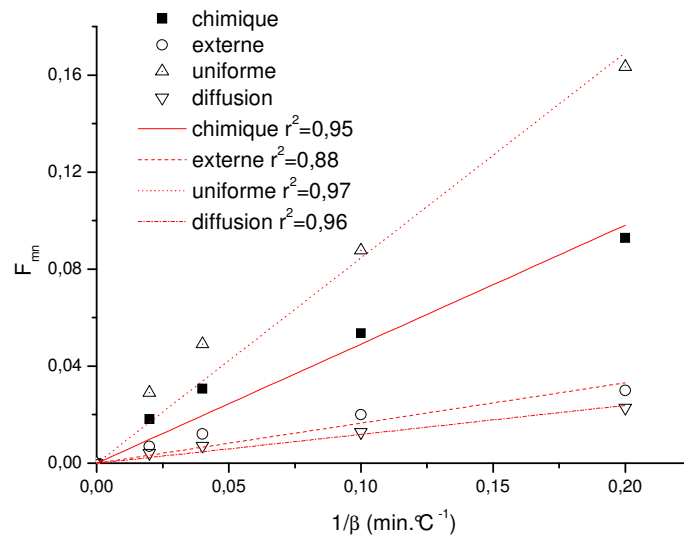


Figure III-5. Détermination du mécanisme réactionnel à partir des courbes de thermogravimétrie avec rampe de température. $480\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 490\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sur toute l'étendue de la première vague (200 à 380 °C), aucun des modèles que nous avons testés ne semble convenir (Tableau III-3). Ces modèles supposent une réaction gaz-solide qui doit être négligeable car s'il y a une combustion, elle se fera en phase gazeuse entre les gaz combustibles (CO et H₂) et l'oxygène. La détermination du facteur préexponentiel ne pourra donc pas se faire. Cependant cette méthode permettra quand même d'estimer l'énergie d'activation sur cette vague.

Mécanisme réactionnel	$T_m = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_n = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_m = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_n = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_m = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_n = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_m = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_n = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$
Régime chimique	0,39	0,1	0,1	0,1
Diffusion dans les cendres	0,83	0,29	0,1	0,1
Transfert externe avec couche de cendres	0,1	0,1	0,1	0,1
Transfert externe avec élimination de produits (Stokes)	0,1	0,1	0,1	0,1
Transfert externe avec élimination de produits (Turbulent)	0,1	0,1	0,1	0,1
Conversion uniforme	0,21	0,1	0,1	0,1

Tableau III-3. Coefficient de corrélation pour le tracé F_{mn} vs $1/\beta$ pour la vague 1.

Pour la vague 2 (380-900 °C), le tableau III-4 permet de conclure que le modèle à conversion uniforme est celui qui traduit le mieux la réaction qui se déroule. Ce résultat est en accord avec la tendance observée avec les courbes de thermogravimétrie en isotherme. En effet on avait observée qu'à partir de 400 °C, le modèle de conversion uniforme s'appliquait le mieux.

Mécanisme réactionnel	$T_m = 480\text{ °C}$ $T_n = 490\text{ °C}$	$T_m = 490\text{ °C}$ $T_n = 500\text{ °C}$	$T_m = 500\text{ °C}$ $T_n = 510\text{ °C}$	$T_m = 510\text{ °C}$ $T_n = 520\text{ °C}$
Régime chimique	0,95	0,93	0,9	0,8
Diffusion dans les cendres	0,96	0,95	0,92	0,81
Transfert externe avec couche de cendres	0,88	0,78	0,6	0,16
Transfert externe avec élimination de produits (Stokes)	0,92	0,87	0,79	0,54
Transfert externe avec élimination de produits (Turbulent)	0,94	0,91	0,85	0,69
Conversion uniforme	0,97	0,97	0,96	0,93

Tableau III-4. Coefficient de corrélation pour le tracé F_{mn} vs $1/\beta$ pour la vague 2.

Selon la théorie exposé au chapitre 1 (partie VI), en traçant $\ln[\beta/(T_n - T_m)]$ en fonction de $1/T_\xi$, on obtient une droite de pente $-E/R$ et une ordonnée à l'origine valant $\ln(A/F_{mn})$ (figure III-6a et III-6b). Les données permettant d'effectuer ce tracé sont en annexe 28.

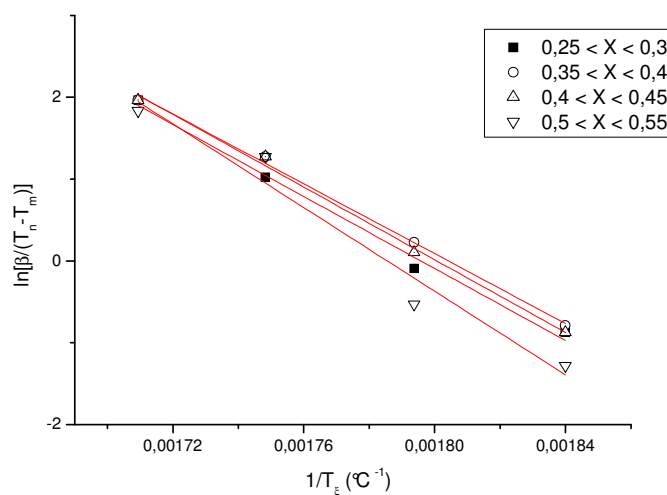


Figure III-6a. Détermination de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel pour la première vague dans différents domaines de taux de conversion.

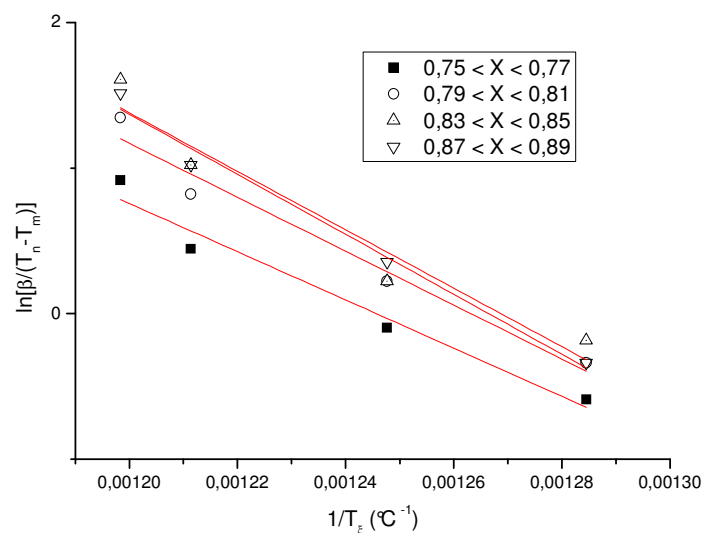


Figure III-6b. Détermination de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel pour la deuxième vague dans différents domaines de taux de conversion.

Le tableau III-5 récapitule les paramètres cinétiques obtenus. On trouve une énergie d'activation de l'ordre de 200 kJ.mol^{-1} et un facteur préexponentiel pour la vague 2 avoisinant $3 \cdot 10^{10} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

La détermination du facteur préexponentiel de la vague 1 est impossible dans la mesure où son mécanisme réactionnel ne correspond pas à celui d'une réaction gaz-solide. Bien que cela soit surprenant, cette méthode permet une estimation de l'énergie d'activation sans connaître le mécanisme réactionnel associé.

$(X_m; X_n)$	$E \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$A \text{ (m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	Coefficient de corrélation (R^2)	Vague
(0,25 ; 0,3)	161	-	0,992	Vague 1 (200 – 420) °C
(0,3 ; 0,35)	169	-	0,998	
(0,35 ; 0,4)	199	-	0,993	
(0,45 ; 0,5)	336	-	0,93	
(0,75 ; 0,77)	245	$1,8 \cdot 10^{10}$	0,83	Vague 2 (420 – 900) °C
(0,79 ; 0,81)	195	$2,1 \cdot 10^{10}$	0,95	
(0,83 ; 0,85)	183	$2,7 \cdot 10^{10}$	0,93	
(0,87 ; 0,89)	171	$3,6 \cdot 10^{10}$	0,98	

Tableau III-5. Paramètres cinétiques du sucre glace pour les deux vagues.

Nos valeurs expérimentales pour l'énergie d'activation, sont du même ordre de grandeur que celles de la bibliographie en ce qui concerne les produits organiques [19-20]. Jones et Newman [19] qui ont travaillé sur le charbon et le charbon bitumineux ont utilisé une constante cinétique d'oxydation présentant une énergie d'activation de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} entre 35 et 70 °C. Bews et ses collaborateurs [20] ont étudié la réaction de l'oxygène avec le carbone. Ils ont obtenu une énergie d'activation de 179 kJ.mol^{-1} entre 700 et 900 °C.

I-3) Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes

L'analyse thermogravimétrique, comme son nom l'indique est une méthode de mesure thermique. Il est donc important que l'équilibre thermique soit établi entre le four de chauffe et le matériau étudié. Cette vérification passe par le calcul du temps caractéristique de pénétration thermique t_c [12].

$$t_c = \frac{R^2}{\alpha} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad \text{Equation (3 et 4)}$$

Le temps caractéristique de pénétration thermique d'une particule de sucre ayant un diamètre de 22 μm , à température ambiante, est de 0,5 ms. Si l'on considère que le sucre est tassé dans la nacelle on peut prendre comme longueur caractéristique la longueur de la nacelle (5 mm). Le temps caractéristique est alors de 2 minutes.

Les expériences d'ATG en isotherme ont une durée de 3 heures et celles avec rampe de température durent au moins 45 minutes (rampe maximale de 50 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$). On peut raisonnablement admettre que l'équilibre thermique a été atteint.

Les deux méthodes utilisées donnent des résultats assez cohérents. Le régime de diffusion est observé de façon furtive (tableau III-3) avec les rampes de températures car on atteint assez rapidement des températures élevées qui favorisent la diffusion de l'oxygène. Les deux méthodes montrent également que pour des températures supérieures à 400 $^{\circ}\text{C}$, la réaction est gouvernée par un régime de type chimique.

Les résultats obtenus avec les rampes de températures se rapprochent beaucoup de ceux de la bibliographie cependant, nous devons garder en mémoire que les conditions expérimentales d'une ATG sont loin de celles d'une explosion (temps de réaction, turbulence, processus de montée en température). Ces résultats nous permettront donc d'une part, d'initialiser la modélisation du phénomène d'explosion du sucre glace, et d'autre part, de trouver un lien entre la cinétique de combustion lente et celle d'explosion.

II) COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA SPHERE DE 20 LITRES

L'étude du comportement thermique de la sphère de 20 litres a été effectuée en vue de quantifier les pertes thermiques qui sont dues au refroidissement de la sphère à l'aide de la double enveloppe ou par d'autres phénomènes radiatifs. Cette étude est importante dans la mesure où elle nous indiquera si ces pertes thermiques peuvent être négligées dans le bilan de chaleur qui constitue l'une des bases du modèle que nous souhaitons concevoir.

Comme indiqué au chapitre 1, notre sphère a été équipée d'une sonde de température de 0,5 mm de diamètre, chemisée de type K. Elle peut être utilisée jusqu'à 1500 $^{\circ}\text{C}$ et elle présente un temps de réponse de 30 ms. Une explosion se produit généralement en 200 ms. On peut donc s'interroger sur l'adéquation du capteur avec le phénomène étudié.

L'étude du comportement thermique de la sphère a consisté à libérer à l'intérieur de celle-ci plusieurs énergies parfaitement connues et de noter les températures maximales atteintes. Le contrôle des énergies libérées a été effectué par l'utilisation d'inflammateurs calibrés (500 J, 2,5 kJ et 5 kJ). La figure III-5 présente quelques courbes de températures obtenues pour différentes énergies libérées.

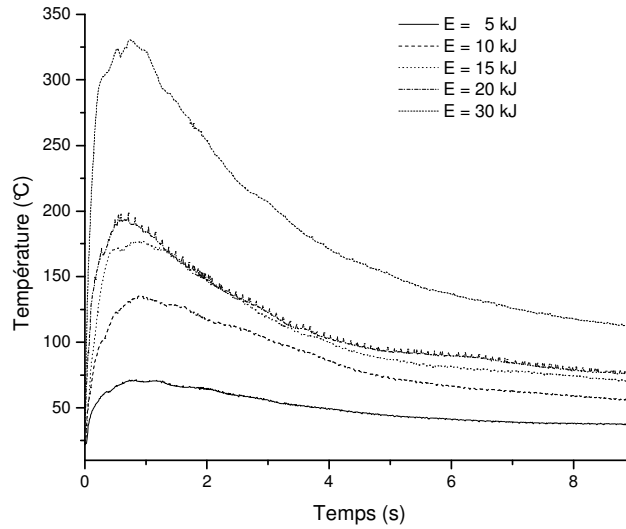


Figure III-5. Evolution de la température pour différentes énergies d'allumage.

Nous constatons que les maxima de température interviennent approximativement au bout d'une seconde. Cette durée paraît excessive dans la mesure où les maxima de pression interviennent au bout de quelques dizaines de millisecondes (figure III-6). L'information donnée par la sonde de température doit être par conséquent réévaluée à l'aide du temps de réponse du capteur pour estimer la température réelle dans la sphère. La valeur de 30 ms citée plus haut a été déterminée par le fournisseur, dans de l'eau à 100 °C tandis que nous travaillons en milieu gazeux. La différence de capacité calorifique entre ces deux milieux laisse augurer de temps de réponse fortement dissemblables.

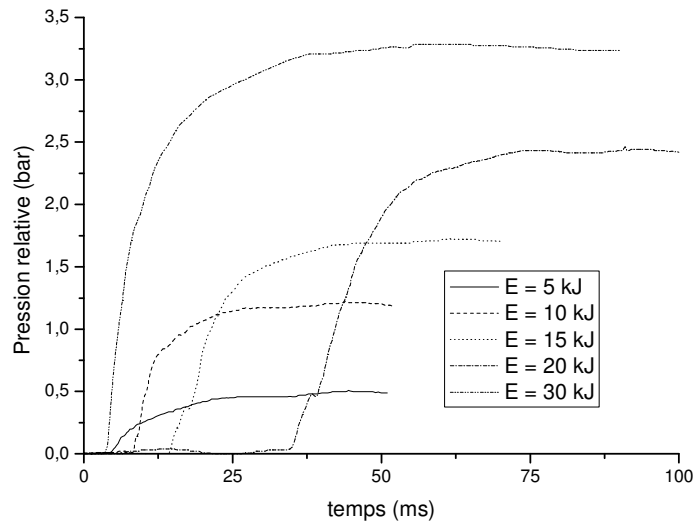


Figure III-6. Evolution de la pression pour différentes énergies d'allumage.

II-1) Temps de réponse du capteur de température

L'estimation du temps de réponse du capteur a été effectuée en portant la sonde à une température donnée et en suivant son refroidissement dans l'air à 20 °C. Une régression

linéaire de $\ln(T-T_{\text{air}})$ en fonction du temps permet d'obtenir le temps de réponse du capteur, en considérant que son fonctionnement s'apparente à un système du premier ordre (figure III-7). Comme on s'y attendait, nous obtenons un temps de réponse dans l'air (6 s) largement supérieur à celui obtenu dans l'eau (30 ms).

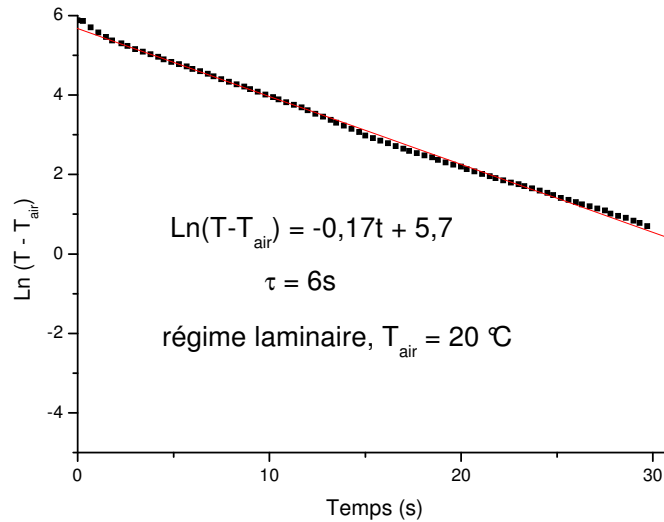


Figure III-7. Détermination du temps de réponse de la sonde de température.

La figure III-8 montre que le temps de réponse semble diminuer avec la température initiale de la sonde. De plus, en régime turbulent le temps de réponse diminue également car les transferts de chaleur sont favorisés.

L'estimation de la température réelle à l'intérieur de la sphère à partir de celle mesurée par la sonde s'avère donc difficile dans la mesure où la température et le régime aérodynamique dans la sphère varient très rapidement.

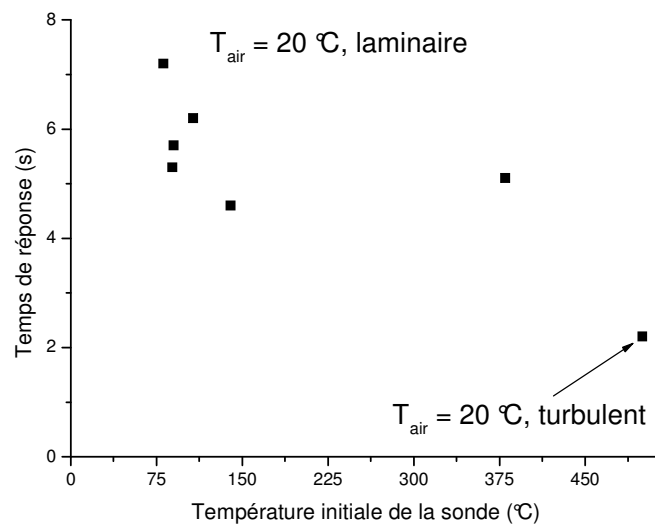


Figure III-8. Influence de la température initiale de la sonde et du régime aérodynamique sur le temps de réponse du capteur.

II-2) Pertes thermiques

Les résultats de la sonde de température étant difficilement exploitables, une alternative est d'utiliser les résultats des capteurs de pression qui sont plus fiables au niveau du temps de réponse. Les courbes de la figure III-6 permettent d'estimer la pression maximale atteinte lors de l'explosion des inflammateurs. Moyennant l'hypothèse des gaz parfaits, on peut alors déterminer la température maximale atteinte au sein du gaz (T_m). En utilisant les capacités calorifiques à volume constant des gaz présents dans la sphère, on peut estimer l'énergie utilisée par ces gaz pour se réchauffer (tableau III-6) :

$$E = \int_{T_0}^{T_m} n C_v dT \quad \text{Equation (5)}$$

Les capacités calorifiques à volume constant des gaz présents sont des fonctions polynomiales de degré 2 de la température [21].

Energie libérée (kJ)	P _m expérimental (bar)	T _m calculé gaz parfaits (K)	Energie utilisée par les gaz (kJ)	Pertes thermiques (kJ)	Elévation de la température de l'acier (°C)
1	1,2	345	1	0	0
2,5	1,3	377	1,6	0,9	0,2
5	1,5	435	2,75	2,25	0,5
7,5	1,8	522	4,5	3	0,6
10	2,2	638	6,9	3,1	0,6
15	2,7	791	10,2	4,8	0,9
20	3,4	994	14,8	5,2	1
30	4,3	1240	20,8	9,2	1,8

Tableau III-6 : Intégration des différentes courbes de température.

Nous constatons que le système (gaz) est loin d'être adiabatique. En effet, toute l'énergie libérée dans la sphère ne sert pas uniquement qu'à réchauffer les gaz. Les pertes thermiques sont donc quantifiables (tableau III-6) selon l'expression suivante :

$$pertes = E_{Inflammateurs} - E_{gaz} \quad \text{Equation (6)}$$

Ces pertes thermiques peuvent être de type radiatives, convectives ou un mélange de ces deux modes de transmission de la chaleur. Si le mode convectif est prépondérant, alors les pertes thermiques s'expriment de la façon suivante : (t_1 est le temps nécessaire pour atteindre P_{max})

$$E_{convectif} = \int_0^{t_1} h \cdot S_{int} \cdot (T - T_p) dt \quad \text{Equation (7)}$$

Si on considère que le coefficient de transfert convectif h entre l'air et la paroi ne dépend ni de la température ni du temps et que la température de la paroi varie très peu durant l'explosion, le tracé des pertes thermiques déterminées selon l'équation (6) en fonction de l'intégrale de l'équation (8) doit être une portion de droite dont la pente est $h \cdot S_{int}$ et avec une ordonnée à l'origine proportionnelle à la température de la paroi.

$$E_{convectif} = hS_{int} \int_0^{t_1} T dt - h.S_{int}.T_p.t_1 \quad \text{Equation (8)}$$

N'ayant pas accès à l'évolution réelle de la température dans la sphère, nous estimons l'intégrale de l'équation (8) en appliquant le théorème de la moyenne en considérant, en première approximation que $\frac{T_m + T_p}{2}$ est la valeur singulière et que la température de la paroi est égale à la température initiale du gaz. L'équation (8) devient :

$$E_{convectif} = h.S_{int}.t_1 \frac{T_m + T_p}{2} - h.S_{int}.t_1.T_p \quad \text{Equation (9)}$$

En considérant également que le temps de combustion varie peu avec l'énergie libérée (en moyenne t_1 vaut 50 ms), le tracé des pertes thermiques en fonction de la température maximale T_m conduit à une droite (figure III-9). Nous obtenons ainsi un coefficient de transfert convectif h compris entre 800 et 1250 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour une surface interne de 0,328 m^2 et une température à la paroi de 20 °C.

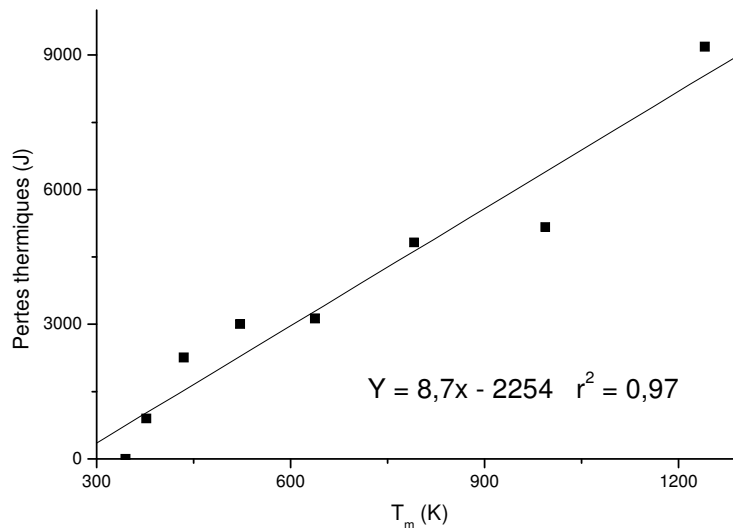


Figure III-9. Détermination de la nature des pertes thermiques.

Pour un coefficient de convection de 1000 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et en considérant un transfert radiatif total (une émissivité d'un corps noir de 1 et une surface d'échange parfaite), le flux radiatif représente 10% du flux convectif à 800 °C, 50 % à 1700 °C et équivaut à ce dernier à 2200 °C. On peut conclure que le transfert par rayonnement participe probablement aux pertes thermiques mais est moins important que le transfert convectif.

II-3) Validation des résultats obtenus

Afin de vérifier les ordres de grandeur du coefficient de transfert et du temps de réponse du capteur, nous avons conçu un programme MATLAB qui modélise les transferts au sein de la sphère durant l'explosion des inflammateurs (annexe 29). En effet une partie de l'énergie libérée par les inflammateurs réchauffent le gaz et une autre est transférée à la paroi.

$$\frac{dE_{\text{inflammateurs}}}{dt} = n_{\text{gaz}} C_{V\text{gaz}} \frac{dT_{\text{gaz}}}{dt} + hS_{\text{int}} (T_{\text{gaz}} - T_{\text{acier}}) \quad \text{Equation (10)}$$

$$m_{\text{acier}} C_{V\text{acier}} \frac{dT_{\text{acier}}}{dt} = hS_{\text{int}} (T_{\text{gaz}} - T_{\text{acier}}) \quad \text{Equation (11)}$$

La température du gaz et celle mesurée par la sonde de température sont liés par le temps de réponse du capteur selon l'équation suivante (système du premier ordre) :

$$\tau \frac{dT_{\text{sonde}}}{dt} = (T_{\text{gaz}} - T_{\text{sonde}}) \quad \text{Equation (12)}$$

Les résultats du programme et les résultats expérimentaux de pression et de température convergent pour un coefficient de convection de l'ordre de $1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ en régime turbulent et un temps de réponse du capteur de température compris entre 1 et 10 s selon la turbulence (figure III-10).

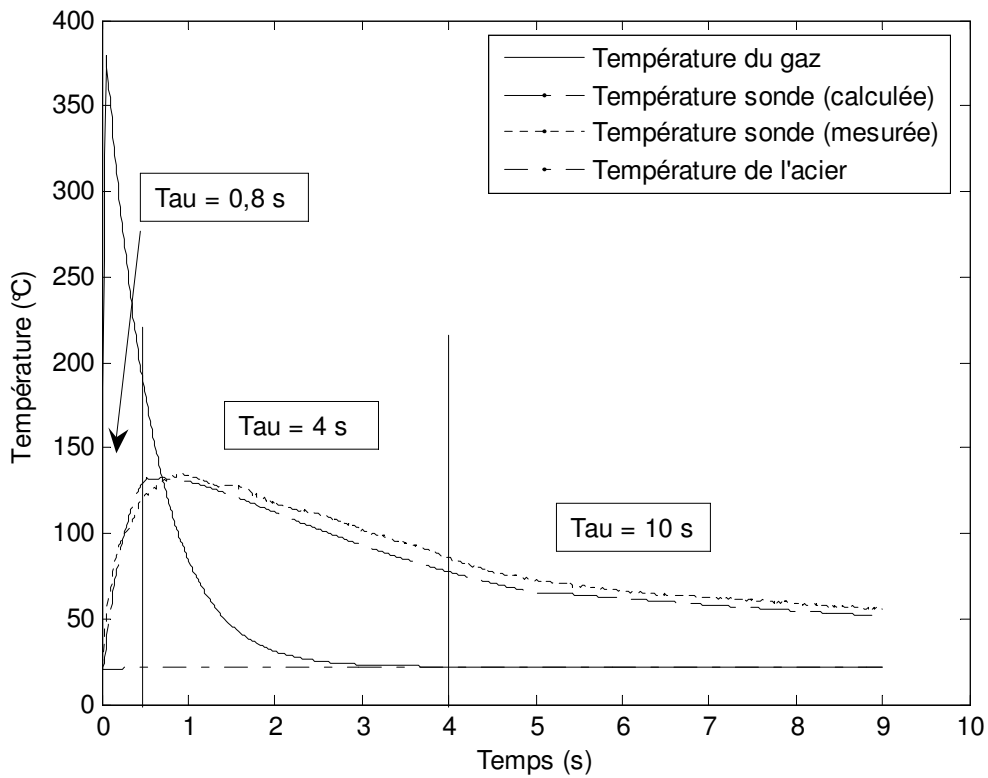


Figure III-10a. Validation sur les courbes de température des valeurs de temps de réponse du capteur précédemment obtenues. $E_{\text{inflammateurs}} = 10 \text{ kJ}$.

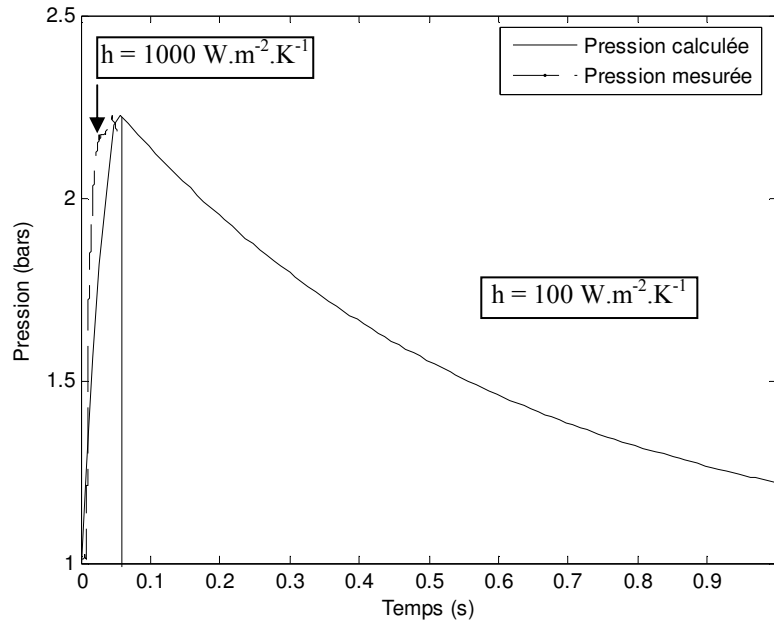


Figure III-10b. Validation sur les courbes de pression des valeurs de coefficient de transfert précédemment obtenues. $E_{\text{inflammateurs}} = 10 \text{ kJ}$.

Ce programme nous indique également que la température de l'acier varie très peu durant l'explosion (moins de 5 °C pour des inflammateurs de 30 kJ). D'ailleurs si on considère que toutes les pertes thermiques sont relaxées dans l'acier, nous trouvons des valeurs du même ordre de grandeur (tableau III-6). L'hypothèse d'une faible variation de la température de la paroi est donc vérifiée.

$$\text{pertes} = \rho_{\text{acier}} \cdot C_{p_{\text{acier}}} \cdot V_{\text{acier}} (T_{\text{acier}} - T_{\text{acier}}^0) \quad \text{Equation (13)}$$

- $C_{p_{\text{acier}}} = 460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $\rho_{\text{acier}} = 7850 \text{ kg.m}^{-3}$
- $V_{\text{acier}} : 1,5 \text{ L}$

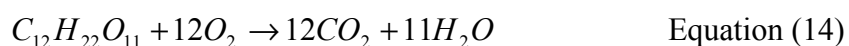
III) RENDEMENT D'UNE EXPLOSION DE POUSSIÈRE

Contrairement aux explosions d'inflammateurs où l'énergie libérée est parfaitement quantifiable, l'énergie libérée lors d'une explosion de poussière dépend du taux de conversion du combustible. La connaissance de ce paramètre se révèle donc importante pour l'établissement de bilan de chaleur équilibrée. Des analyses des gaz de combustion par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées dans le but de déterminer ce paramètre. Notre étude étant prospective, nous nous sommes essentiellement intéressés au sucre glace.

III-1) Gaz de combustion du sucre glace

Le sucre que nous avons utilisé, est essentiellement du saccharose (97 %) avec 3 % d'amidon. La combustion du saccharose (comme celle de tous les composés organiques) produit de l'eau et du dioxyde de carbone si la combustion est complète, de l'eau et du monoxyde de carbone si la combustion est incomplète.

Les équations-bilans sont les suivantes :



A différentes concentrations de sucre glace dans la sphère, nous avons analysé les gaz de combustion après explosion par chromatographie en phase gazeuse. La colonne du chromatographe est constituée de carbosphère et le détecteur est de type TCD (Thermal Conductivity Detector). Le débit du gaz vecteur (l'hélium) est de 35 ml.min⁻¹ et le four est maintenu à 100 °C. Chaque analyse consiste à injecter 500 µl de gaz de combustion, d'identifier qualitativement les composés présents et ensuite de les quantifier.

III-2) Exploitation des analyses chromatographiques

L'identification des analyses chromatographiques nous indique la présence de CO et de CO₂ dans les gaz de combustion. Le TCD ne permet pas l'identification de l'eau. Le tableau suivant résume les résultats de nos analyses :

Concentration en sucre dans la sphère de 20 litres (g.m ⁻³)	Concentration en CO dans les gaz de combustion (g.m ⁻³)	Concentration en CO ₂ dans les gaz de combustion (g.m ⁻³)	Rendement (%) par rapport au sucre (r ₁)	Rendement (%) par rapport à l'oxygène (r ₂)
125	1,34	56,8	30,5*	16
250	0,58	-	-	-
750	95,4	5,66	13,4	42*
1500	166	16	12	75*

*Tableau III-7. Concentration de CO et de CO₂ dans les gaz de combustion du sucre – injection de 500 µl de gaz. * indique le rendement par rapport au réactif limitant.*

A partir de ce tableau, on peut suivre les tendances de CO et de CO₂ en fonction de la concentration de sucre dans la sphère (figure III-11). Les deux gaz ont des évolutions inverses. Il semblerait que le CO₂ soit prépondérant sur le CO jusqu'à une certaine concentration de poussière qui correspond probablement à la concentration stoechiométrique réelle C_{stoech} (la concentration stoechiométrique théorique est de 235 g.m⁻³). Cette prépondérance s'affaiblit au fur et à mesure qu'on se rapproche C_{stoech}. Au-delà de cette concentration, c'est le CO qui devient de plus en plus prédominant.

Avant C_{stoech}, le combustible est en défaut vis-à-vis de l'oxygène ce qui favorise une combustion complète du sucre. Par conséquent le CO₂ est prépondérant. A l'inverse, après C_{stoech} l'oxygène est en défaut. La combustion du sucre devient incomplète avec un dégagement important de CO.

Les concentrations des gaz de combustion indiquées dans le tableau III-7 permettent d'estimer le rendement de l'explosion du sucre. Notre analyse se basera sur l'élément carbone. Un gramme de sucre contient 42 % en masse de carbone. Un gramme de CO contient 43 % en masse de carbone alors que un gramme de CO₂ en contient 27 %. Le rendement (r₁) de l'explosion est le suivant :

$$r_1 = \frac{0,43.[CO] + 0,27.[CO_2]}{0,42.[sucre]} \quad \text{Equation (16)}$$

Dans l'hypothèse où la combustion du matériau est complète (équation 14), on estime le rendement (r_2) de l'explosion par rapport à l'oxygène (équation 17)

$$r_2 = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2}^0} = \frac{60.r_1.[sucre].R.T_0}{M_{sucre}.P_0} \quad \text{Equation (17)}$$

Le tableau III-7 montre que le rendement r_1 de l'explosion baisse avec la concentration de sucre tandis la consommation d'oxygène augmente avec la concentration de sucre. En effet, une fois que la concentration stoechiométrique est dépassée, tout ajout de combustible sera imbrûlé et aura tendance à diminuer le rendement de l'explosion.

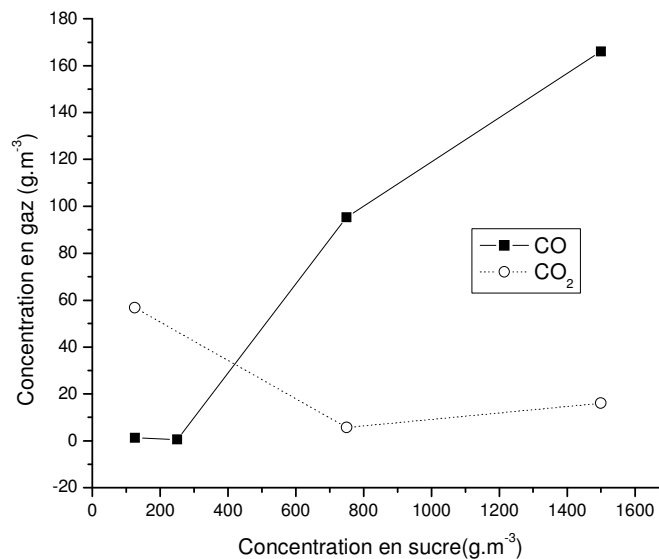


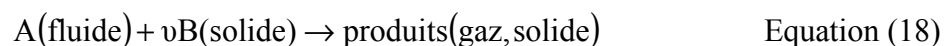
Figure III-11. Evolution des gaz de combustion par rapport à la concentration en sucre.

IV) MODELISATION D'UNE EXPLOSION DE POUSSIERE DANS LA SPHERE DE 20 LITRES

La modélisation d'une explosion de poussière consiste à prévoir l'évolution de la pression en fonction du temps dans la sphère pour une concentration de combustible donnée. Cette courbe de pression permettra d'estimer la pression maximale (P_m) et la suppression maximale (dP/dt_m) atteintes pour chaque concentration. P_{max} et dP/dt_{max} seront pris comme étant les maxima de P_m et de dP/dt_m par rapport à la concentration en poussières. L'évolution de la pression en fonction du temps sera obtenue à partir de la résolution simultanée de trois équations : le bilan de matière, le bilan de chaleur et la loi des gaz parfaits (même si à chaque instant l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint).

IV-1) Le bilan de matière

Une explosion de poussière est une combustion rapide de particules de combustibles (B) en présence d'oxygène (A).



Dans le cas du modèle à cœur rétrécissant, si on considère que toutes les particules sont sphériques et que la combustion de chacune des particules progresse de la même façon, alors le nombre de moles de combustibles (n_B) varie de la façon suivante [12], [22-24]:

$$\frac{dn_B}{dt} = -\nu S_{\text{ext}} N_A \quad \text{Equation (19)}$$

N_A étant la densité de flux à la surface (S_{ext}) des particules et ν représente le coefficient stoechiométrique. L'expression de N_A dépend du régime réactionnel limitant. Pour un modèle à cœur rétrécissant, l'expression de N_A suivant les régimes réactionnels est donnée par le tableau suivant:

Régime réactionnel	N_A (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)
Régime chimique	$\frac{k_i C_A^n R^2}{R_0^2}$
Régime de transfert externe	$k_D C_A$
Régime de diffusion dans les cendres	$\frac{D_e C_A R}{R_0(R_0 - R)}$

Tableau III-8. Expression de N_A en fonction du régime réactionnel. (Tous ces paramètres sont définis au tableau I-4)- [12], [22-24]

Il est à noter que le régime de diffusion dans les cendres ne peut être pris en considération dans le cas des explosions de produits organiques qui consiste en une pyrolyse avec émission de gaz souvent combustible. En revanche, il peut être d'un grand intérêt dans le cas des explosions de poussières métalliques qui consistent en une oxydation surfacique des particules.

Dans le cas du modèle à conversion uniforme, le bilan de matière fait intervenir une vitesse de réaction qui dépend de la concentration en solide et une constante de vitesse k en volume.

$$\frac{dn_B}{dt} = -\nu.k.C_B.C_A^n.V \quad \text{Equation (20)}$$

Par exemple pour le sucre glace (modèle prédominant au-delà de 400 °C), si on considère que la combustion est complète, on obtient l'équation bilan suivante :



Bilan molaire :

Constituant	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Oxygène	Azote	CO_2	Eau
Etat physique	Solide	Gaz	Gaz	Gaz	Gaz
t = 0	n_c^0	$n_{O_2}^0$	$n_{N_2}^0$	0	0
t	$n_c^0 (1 - X)$	$n_{O_2}^0 - 12 n_c^0 X$	$n_{N_2}^0$	$12 n_c^0 X$	$11 n_c^0 X$

L'équation (20) devient

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{12} k(T) (1 - X) \left(\frac{n_{O_2}^0 - 12n_c^0 X}{V} \right)^n \quad \text{Equation (22)}$$

X : taux de conversion du sucre glace
 n_c^0 : nombre de moles initiales de combustible
 $n_{O_2}^0$: nombre de moles initiales d'oxygène

A chaque instant, le nombre de moles de gaz dans la sphère est donné par :

$$n_{\text{gaz}} = n_{O_2} + n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O} = n_{O_2}^0 + n_{N_2}^0 + 11n_c^0 X \quad \text{Equation (23)}$$

III-2) Bilan de chaleur et calcul de pression

Les échanges thermiques convectifs à la paroi devront être pris en compte lors de l'établissement du bilan de chaleur. Les conditions de turbulence et les échanges thermiques en présence de poussières ne sont plus tout à fait les mêmes car une partie de l'énergie libérée sert à réchauffer les particules imbrûlées. Nous supposons que l'énergie non dissipée à la paroi, sert à réchauffer les gaz présents dans la sphère ainsi que le solide n'ayant pas réagi et que l'équilibre thermique est établi entre le gaz et le solide. Dans le cas où l'eau fait partie des produits formés, une partie de l'énergie à la vaporiser. Le bilan de chaleur est le suivant :

$$\sum n_i C_{vi} \frac{dT}{dt} + n_s C_{v,s} \frac{dT}{dt} + h.S.(T - T_p) = -n_c^0 \Delta_r H \frac{dX}{dt} - \frac{dn_{H_2O}}{dt} \lambda_{\text{eau}} \quad \text{Equation (24)}$$

n_i : nombre de moles du gaz i (mol)
 C_{vi} : Capacité calorifique molaire du gaz i ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) à volume constant
 n_s : nombre de moles du solide n'ayant pas réagi (mol)
 C_{vs} : Capacité calorifique molaire du solide ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) à volume constant
 $\Delta_r H$: Enthalpie molaire de combustion ($J \cdot mol^{-1}$) (< 0 car la réaction est exothermique)
 λ_{eau} : Chaleur latente de l'eau ($J \cdot mol^{-1}$).

Pour le sucre glace, en considérant un modèle à conversion uniforme, l'équation (24) devient [équation (25)] :

$$(n_{N_2} C_{vN_2} + n_{O_2} C_{vO_2} + n_{CO_2} C_{vCO_2} + n_{H_2O} C_{vH_2O} + n_s C_{vs}) \frac{dT}{dt} + h.S.(T - T_p) = -n_c^0 \frac{dX}{dt} (\Delta_r H + 11\lambda_{\text{eau}})$$

Le tableau III-9 donne les expressions des capacités calorifiques à volume constant pour les différents gaz ou vapeurs produits [21]. La capacité calorifique du combustible solide, en première approximation, sera considérée comme invariante.

gaz	a_0	$a_1 (10^3)$	$a_2 (10^6)$
N_2	19,279	4,147	-0,206
O_2	18,264	9,456	-3,001
H_2O	21,306	7,882	0,064
CO_2	18,926	30,275	-10,196

Tableau III-9. Constantes empiriques de la capacité calorifique molaire à volume constant
 $C_{vi} = a_{0i} + a_{1i}T + a_{2i}T^2$, T en K compris entre 300 et 1500 K.

Connaissant l'évolution du nombre de moles de gaz (équation 23) et celle de la température (équation 25), la pression est déterminée en appliquant la loi des gaz parfaits.

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \text{Equation (26)}$$

En différenciant cette expression on obtient pour le sucre glace :

$$V \frac{dP}{dt} = R n_{\text{gaz}} \frac{dT}{dt} + 11 n_c^0 R T \frac{dX}{dt} \quad \text{Equation (27)}$$

III-3) Résolution du système d'équations

L'obtention de l'évolution de la pression en fonction du temps passe par la résolution simultanée du bilan de matière, de chaleur et l'équation des gaz parfaits. Dans le cas du sucre glace, il s'agit de résoudre les équations (22), (25) et (27). Ce système d'équations couplées est assez complexe à résoudre analytiquement. Non, pas si l'on se fixe la loi cinétique de manière simple... ce qui n'est pas toujours faisable. Nous avons donc utilisé un logiciel de calcul pour effectuer cette opération. Il s'agit du logiciel de programmation MATLAB version 7.0.1. A partir d'un code de calcul que nous avons créé (annexe 29), le logiciel nous calcule les évolutions de la pression, de la température et du taux de conversion en fonction du temps. Notre code de calcul comporte un paramètre flottant qui est le paramètre cinétique qui dépend du mécanisme réactionnel retenu. Ce paramètre cinétique, quelque soit le mécanisme réactionnel, suit une loi de type Arrhenius.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Equation (28)}$$

Au final, les deux paramètres ajustables de notre programme sont donc le facteur préexponentiel (A) et l'énergie d'activation (E). L'initialisation de ces deux paramètres se fait à l'aide des paramètres cinétiques déterminés précédemment (§ I). A et E sont déterminés par le principe de la méthode des moindres carrés. Nous avons créé une variable « erreur » qui représente l'écart entre l'expérience et le modèle. Les paramètres cinétiques sont obtenus en minimisant la somme des carrés des erreurs obtenues.

Une des hypothèses du programme est la consommation complète du réactif limitant par conséquent un rendement de 100 % de la réaction. Aux faibles concentrations de combustible, celui-ci est censé être limitant jusqu'à ce que l'on atteigne la concentration stoechiométrique. Au-delà de cette concentration, c'est l'oxygène qui devient limitant.

Au vu des résultats obtenus par analyse thermogravimétrique du sucre glace, le mécanisme réactionnel utilisé pour la modélisation de ce matériau est celui à conversion uniforme.

La figure III-12 présente les courbes de pression expérimentale et modélisée en fonction du temps du sucre glace ayant un diamètre moyen de particule de 22 μm et une concentration à l'intérieur de la sphère de 250 g.m^{-3} . La modélisation a été effectuée pour une énergie d'activation $E = 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et un facteur préexponentiel $A = 140 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur d'énergie d'activation est 10 fois plus faible que celle nous avons déterminée par analyse thermogravimétrique (à peu près 200 kJ.mol^{-1}). Cette observation traduit que la barrière énergétique nécessaire à l'établissement de la réaction lors d'une explosion est moins importante que dans le cas d'une combustion classique (analyse thermogravimétrique). En

effet la suspension des particules dans l'air (une des conditions pour avoir une explosion) facilite le contact des réactifs et offre une surface réactionnelle beaucoup plus importante que lors de la combustion d'une couche de particules.

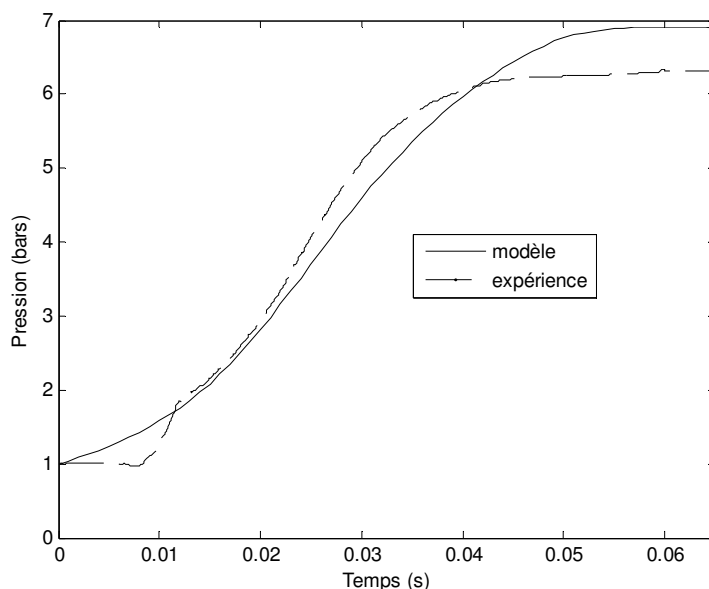


Figure III-12. Evolution de la pression relative en fonction du temps lors d'une explosion de sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$; $C = 250 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère de 20 litres. $A = 140 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $E = 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés par Callé [11] (9 kJ.mol^{-1}) qui a modélisé les explosions de poussières de bois. La température à l'intérieur de la sphère atteint rapidement, selon le modèle des valeurs élevées (figure III-13) ce qui favorise le mécanisme de conversion uniforme. Nous observons, comme précédemment, un écart significatif entre la température mesurée par le thermocouple et la température modélisée à partir des bilans thermiques.

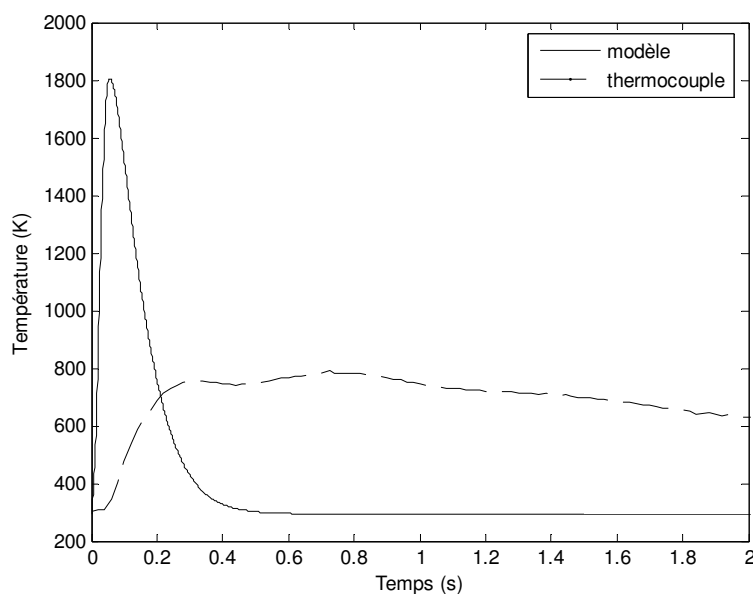


Figure III-13. Evolution de la température en fonction du temps lors d'une explosion de sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$; $C = 250 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère de 20 litres. $A = 140 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $E = 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'évolution de la pression en fonction du temps a été modélisée à différentes concentrations. On peut ainsi avoir un aperçu de la variation de P_m en fonction de la concentration (figure III-14).

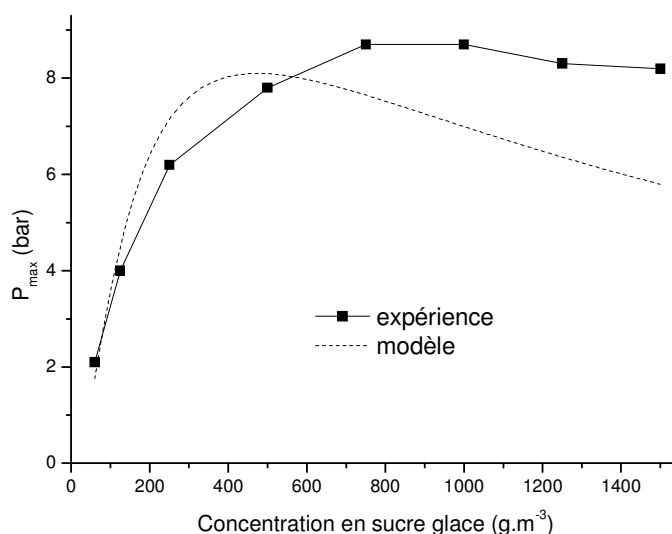


Figure III-14. Influence de la concentration sur P_m du sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$). $130 < A (\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}) < 390$ et $9 < E (\text{kJ}.\text{mol}^{-1}) < 15$.

Les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle présentent la même allure [9-10]. Cependant le modèle tend à sous-estimer la pression pour de fortes concentrations (supérieures à 600 g.m^{-3}). Numériquement, la minimisation de la somme de la variable « erreur » que nous avons créée, conduit à des écarts assez importants entre le modèle et l'expérience, pour ces fortes concentrations. Pour des concentrations en deçà de 600 g.m^{-3} , on observe une légère surestimation de la pression par le modèle probablement du au rendement par rapport au réactif limitant. Ce rendement qui dépend de la concentration en poussière (analyse par chromatographie en phase gazeuse) est a priori difficile à prévoir et à intégrer dans les modèles. Selon Medard [25], on ne peut pas écrire l'équation chimique représentant réellement l'explosion ; presque toujours, l'explosion laisse un résidu très important de particules non brûlées, avec des résidus carbonisés dont on ignore la composition exacte.

Pour des concentrations plus importantes, d'autres phénomènes sont à prendre en compte. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse montre que le rendement par rapport au réactif limitant est d'autant meilleur que la concentration est importante. L'écart entre le modèle et l'expérience devrait donc s'amoinir. Les observations sont toutes autres. Une des hypothèses de notre modèle est une dispersion parfaite des particules dans l'air favorisant le contact oxygène-particules. Or, pour une même pression de dispersion, plus la concentration est grande, plus la dispersion sera difficile. De plus le délai d'inflammation étant également fixe, l'état aérodynamique du système change avec la concentration.

Le calcul du temps caractéristique de pénétration thermique dans la particule prouve bien qu'une partie de l'énergie libérée lors de l'explosion sert à échauffer le solide ($t = 0,5 \text{ ms}$ pour des particules de sucre ayant un diamètre de $22 \mu\text{m}$ alors que l'explosion a lieu en 60 ms). Cette énergie, tout comme le rendement de la réaction, est difficilement quantifiable car elle dépend du rendement de la réaction, de la turbulence et surtout de l'établissement de l'équilibre thermique entre les particules et les gaz chauds.

Les résultats du modèle, compte tenu des différentes raisons que nous avons évoquées, sont à considérer comme une première approximation, pour chaque concentration, de la pression

maximale qu'on obtiendra. Cependant, si on considère le maximum de pression ($P_{\max}$) par rapport à la concentration, qui est le paramètre important en ce qui concerne l'utilisation des événements vis-à-vis de la pression de ruine du réacteur, nous obtenons un bon ordre de grandeur. Les courbes de pression en fonction du temps permettent également la détermination des vitesses maximales de montée en pression correspondant aux points d'inflexion des courbes. On peut donc observer l'influence de la concentration sur ce paramètre (figure III-15).

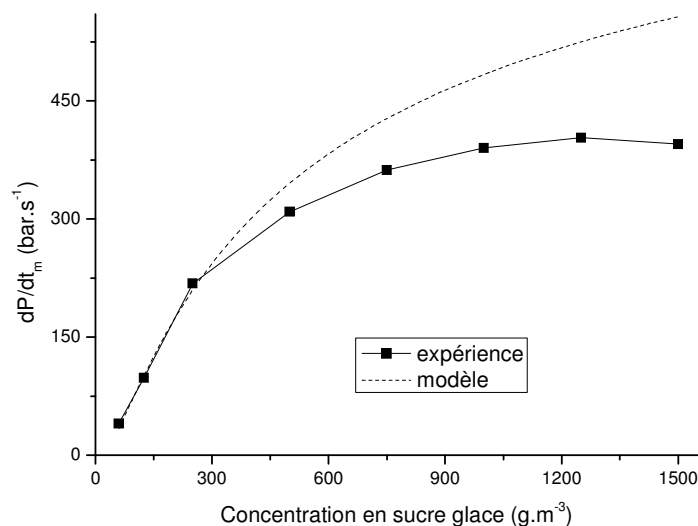


Figure III-15. Influence de la concentration sur dP/dt_m du sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$). $130 < A (\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}) < 390$ et $9 < E (\text{kJ}.\text{mol}^{-1}) < 15$.

Nous observons que les résultats du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux pour des concentrations allant jusque 500 g.m^{-3} . Au-delà de cette concentration, le modèle surestime la dP/dt_m (35 %) mais garde la même allure que la courbe expérimentale. Les raisons évoquées précédemment restent valables cependant la cause principale est la dispersion des particules. La vitesse de montée en pression étant un paramètre cinétique, elle est plus sensible à l'aérodynamique à l'intérieur de la sphère.

Nous obtenons, néanmoins, un ordre de grandeur de la $dP/dt_{\max}$ permettant de conclure que le sucre glace est St1 (chapitre I) comme nous l'avons déterminé expérimentalement. Cette information est notamment très utile dans le dimensionnement des événements de protection des réacteurs.

Le temps caractéristique de pénétration thermique dans les particules de polyéthylène présentant un diamètre moyen de $136 \mu\text{m}$ est de 30 ms alors que celui dans les particules de sucre de $22 \mu\text{m}$ de diamètre moyen est de 0,5 ms. Le réchauffement des particules de polyéthylène est donc moins immédiat que celui des particules. La modélisation des explosions de polyéthylène en considérant un réchauffement des particules donne lieu à une forte sous estimation de la pression. Il nous a donc semblé judicieux de négliger le transfert de chaleur aux particules, dans un premier temps. Dans ce cas de figure, nous obtenons les résultats suivants : (figure III-16a et b).

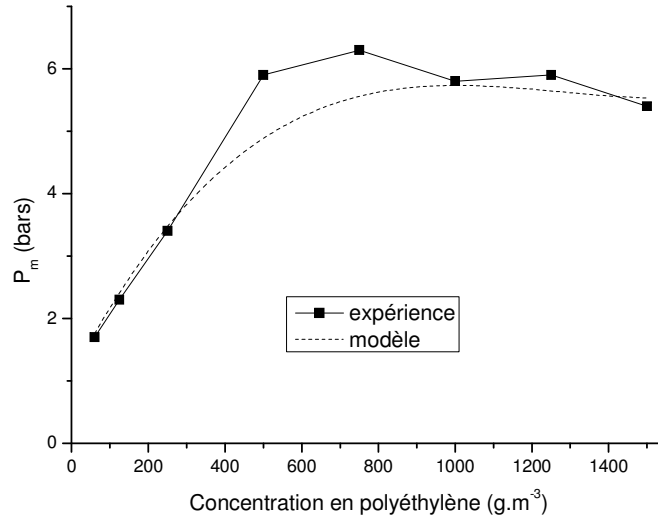


Figure III-16a. Influence de la concentration sur P_m du polyéthylène ($d_{50} = 136 \mu\text{m}$). $4 \cdot 10^{-4} < A \text{ (m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) < 6 \cdot 10^{-3}$ et $20 < E \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < 34$.

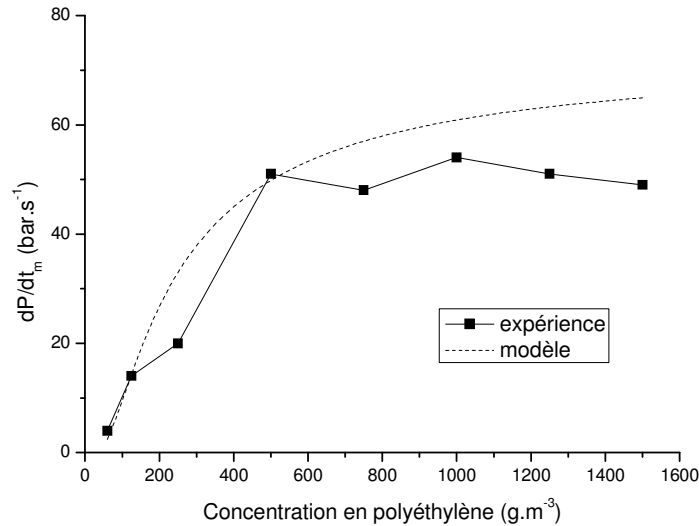


Figure III-16b. Influence de la concentration sur dP/dt_m du polyéthylène ($d_{50} = 136 \mu\text{m}$). $4 \cdot 10^{-4} < A \text{ (m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) < 6 \cdot 10^{-3}$ et $20 < E \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < 34$.

L'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le sucre glace. Apparemment cet ordre de grandeur serait obtenu lorsqu'on essaie de modéliser les explosions de produits organiques [11]. Cependant le facteur préexponentiel dans le cas du polyéthylène est 10^5 à 10^6 plus faible que dans le cas du sucre. Deux raisons peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord le polyéthylène et le sucre ne présente pas la même aptitude vis-à-vis de l'inflammation et de l'explosion. En effet, le calcul des indices de sensibilité, de sévérité et d'explosion (chapitre 2) montre que les explosions de sucre sont qualifiées de sévère tandis que celles de polyéthylène sont qualifiées de modérées voire faibles. La différence de distributions granulométriques pourrait également expliquer cette grande variation du facteur préexponentiel. En effet, les particules de sucre que nous avons utilisées présentent un diamètre médian de $22 \mu\text{m}$ alors que celles de polyéthylène possèdent

un diamètre médian de 136 μm . Callé [11] a montré que le facteur préexponentiel diminuait avec la taille des particules de bois dans la plage de 20 à 80 μm .

Tout comme dans le cas du sucre, le modèle donne une bonne approximation de la pression maximale P_{max} et de la dP/dt_{max} .

Par rapport au sucre et au polyéthylène, le modèle à conversion uniforme ne peut être appliqué pour l'aluminium. En effet ce modèle suppose que la particule se convertit en bloc et non pas à la surface. Or il a été déjà prouvé par plusieurs auteurs [26-29] que l'oxydation de l'aluminium se fait en surface avec formation d'une couche d'oxyde d'aluminium. Le modèle à cœur rétrécissant se prête mieux à la description de l'oxydation de l'aluminium. Le bilan thermique devra prendre en compte l'échauffement de cette couche d'oxyde qui se forme par une partie de l'énergie libérée par l'explosion. Le temps caractéristique de pénétration thermique de particules d'aluminium présentant un diamètre moyen de 7 μm est de 0,02 μs . La modélisation des explosions d'aluminium a été effectuée en considérant à chaque fois, l'un des trois régimes du modèle à cœur rétrécissant comme étant prépondérant (régime chimique, régime diffusionnel et transfert externe). Les résultats de la modélisation des explosions d'aluminium sont présentés sur la figure III-17 (a et b).

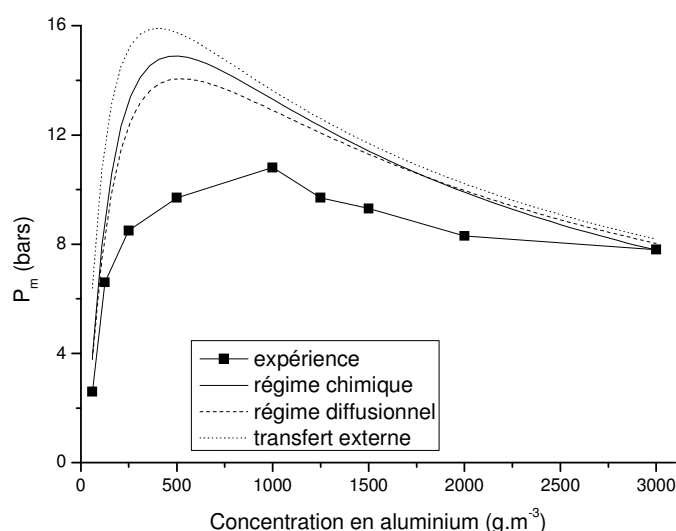


Figure III-17a. Influence de la concentration sur P_m de l'aluminium ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$). $1 < A_{(ki)} (\text{m.s}^{-1}) < 5$ et $9 < E_{(ki)} (\text{kJ.mol}^{-1}) < 19$
 $6 \cdot 10^{-7} < A_{(De)} (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) < 2 \cdot 10^{-6}$ et $24 < E_{(De)} (\text{kJ.mol}^{-1}) < 33$
 $0,5 < A_{(kD)} (\text{m.s}^{-1}) < 5$ et $8 < E_{(kD)} (\text{kJ.mol}^{-1}) < 19$

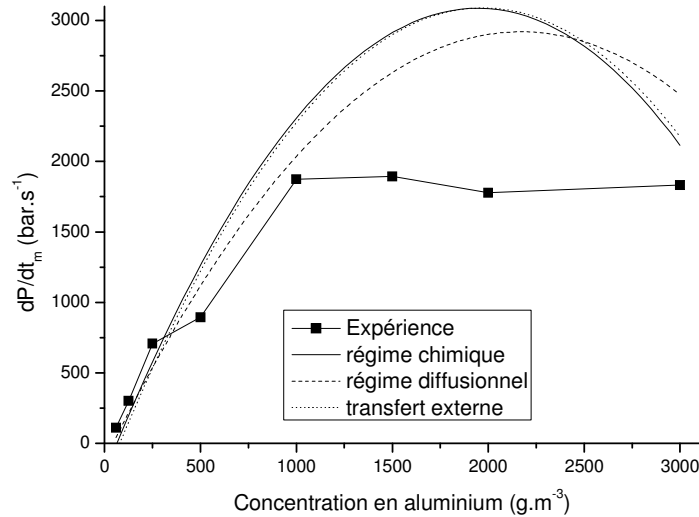


Figure III-17b. Influence de la concentration sur dP/dt_m de l'aluminium
 $(d_{50} = 7 \mu m)$. $1 < A_{(ki)} (m.s^{-1}) < 5$ et $9 < E_{(ki)} (kJ.mol^{-1}) < 19$
 $6 \cdot 10^{-7} < A_{(De)} (m^2.s^{-1}) < 2 \cdot 10^{-6}$ et $24 < E_{(De)} (kJ.mol^{-1}) < 33$
 $0,5 < A_{(kD)} (m.s^{-1}) < 5$ et $8 < E_{(kD)} (kJ.mol^{-1}) < 19$

Quelque soit le régime réactionnel appliqué, le modèle surestime fortement la pression et la vitesse maximale de montée en pression. Cette surestimation est déjà fortement marquée aux faibles concentrations, pour la pression maximale. Par conséquent, les maxima (P_{max} et dP/dt_{max}) obtenues par le modèle est 35 % supérieure à ceux obtenus expérimentalement. Cette accentuation de la surestimation par rapport aux deux composés précédemment cités peut venir de la différence de processus lors de l'explosion. Le sucre glace et le polyéthylène sont des composés organiques dont la pyrolyse engendre des gaz combustibles qui explosent [25], [30]. En revanche pour l'aluminium, l'explosion est le résultat d'une oxydation en surface du matériau [25], [30]. Le produit de cette réaction, l'alumine, se forme à la surface des particules réduisant progressivement la surface réactive. Le rendement dans ce cas de figure sera probablement assez faible par rapport au cas des matériaux organiques.

Le régime diffusionnel semble être, des trois régimes, celui qui pourrait représenter au mieux la réaction. Certains auteurs [26], [31] qui ont travaillé sur l'oxydation des nanoparticules d'aluminium ont obtenu ce résultat et estiment l'énergie d'activation entre 35 et 70 $kJ.mol^{-1}$. Nous obtenons des résultats du même ordre de grandeur.

Le modèle que nous avons conçu se veut assez simple dans sa compréhension et son utilisation. Il donne une première approximation de la pression maximale pour une concentration donnée. Les différences entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle se justifient par la difficulté à quantifier le rendement de la réaction. De plus pour de fortes concentrations, l'aspect aérodynamique de la sphère doit jouer un rôle important car la dispersion des particules se fait de plus en plus difficilement.

Néanmoins pour les composés organiques, le modèle donne une bonne estimation des maxima de pression maximale et de vitesse maximale de montée en pression qui servira au dimensionnement et à l'utilisation des événements de protection. Nous obtenons une énergie d'activation (à peu près 10 $kJ.mol^{-1}$) qui est dix fois plus faible que celle obtenue par analyses thermogravimétriques. La barrière énergétique nécessaire à l'établissement de la réaction lors d'une explosion est donc moins importante.

En ce qui concerne l'aluminium, le régime diffusionnel du modèle à cœur rétrécissant, semble être prépondérant. Ce modèle surestime à près de 25 % la pression maximale et à 40 % la vitesse maximale de montée en pression. Cette observation est probablement liée au fait que le mécanisme d'oxydation de l'aluminium se fait en surface et occasionne un rendement assez faible par rapport aux composés organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Commission des communautés européennes, 2001, *Stratégie pour la future politique dans le domaine des substances chimiques*, Livre blanc COM (2001) 88.
- [2] Zhong S., Teodorczyk A., Deng X., Dand J., 2002, Modeling and simulation of coal dust explosion. *J. Phys.*, 7: 141-147
- [3] Kosinski P., Hoffman A. C., Klemens R. , 2005, Dust lifting behind shock waves: comparisaon of two modelling techniques. *Chemical Engineering Science*, 60 :5221 – 5232.
- [4] Kosinski P., Hoffman A. C., 2005, Mathematical modelling of dust explosions in interconnected vessels. *Non linear Analysis*, 63 : 1087 – 1096.
- [5] Radandt S., Shi J., Vogl A., Deng X., Zhong S., 2001, Cornstarch explosion experiments and modelling in vessels ranged by height/diameter ratios. *J. Loss Prev. Process Industries*, 14 : 495 – 502.
- [6] Wypych P., Cook D., Cooper P., 2005, Controlling dust emissions and explosion hazards in powder handling plants. *Chemical engineering and processing*, 44 : 323 – 326.
- [7] Lewis B., Von Elbe G., 1987, *Combustion, flames and explosions of gases*. third edition, Academic Press, London.
- [8] Rallis C. J., Garforth A. M., 1980, The determination of laminar burning velocity. *Prog. Combust. Sci.*, 6 : 303 – 329.
- [9] Pascaud J. M., Brossard J., Lombard J. M., 1999, Numerical simulation by the molecular collision theory of two-phase mixture explosion characteristics in closed or vented vessels. *The european physica journal applied physics* 7 : 227-239.
- [10] Pascaud J. M., Brossard J., 1996, Predictive method of gas-dust explosion characteristics. *Combust. Sci. Tech.* 113-114 : 613-628.
- [11] Callé S., Klabá L., Thomas D., Perrin L., Dufaud O, 2005, Influence of size distribution and concentration on wood dust explosion. Experiments and reaction modelling. *Powder Technology* 157 : 144-148.
- [12] Villermaux J., 1993, *Génie de la réaction chimique – Conception et fonctionnement des réacteurs*. Tee & Doc, Lavoisier
- [13] Gangavati P.B., Safi M.J., Singh A., Prasad B., Mishra I.M., 2005, Pyrolysis and thermal oxidation kinetics of sugar mill press mud. *Thermochimica Acta*, 428 : 63-70.
- [14] Kumaresan R., Babu S. M., 1997, Crystal growth and characterization of sucrose single crystals. *Materials Chemistry and Physics* 49 : 83-86.
- [15] Dennis J. S., Lambert R. J., Milne A. J., Scott S.A., Hayhurst A. N., 2005, The kinetics of combustion of chars derived from sewage sludge. *Fuel* 84 : 117-126.
- [16] Ouedraogo A., Mulligan J.C., Cleland J.G., 1998, A quasi steady shrinking core analysis of wood combustion. *Combustion and Flame* 114 : 1-12.
- [17] Roduit B., 2002, Prediction of the progress of solid –state reactions under different temperature modes. *Thermochimica Acta*, 388 : 377-387.
- [18] Zhong Q., 1995, Direct sulfation reaction of SO₂ with calcium carbonate. *Thermochimica Acta* 260 : 125-136.
- [19] Jones J. C., Newman S. C., 2003, Non-Arrhenius behaviour in the oxidation of two carbonaceous substrates. *J. Loss Prev. Process Industries*, 16 : 223 – 225.
- [20] Bews I. M., Hayhurst A. N., Richardson S. M., Taylor S. G., 2001, The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. *Combustion and Flame*, 124 : 231 – 245.
- [21] Cooper P. W., 1996, *Explosives Engineering*, Wiley-VCH, New York
- [22] Levenspiel O., 1972, *Chemical reaction Engineering*. John Wiley & Sons.

- [23] Levenspiel O., 1979, *Chemical reactor omnibook*, OSU Book Stores.
- [24] Szeekelly J., Evans J. W., Sohn H. Y., 1976, *Gas-solid reactions*. Academic Press.
- [25] Medard L., *Les explosifs occasionnels*, 1987, TEC & DOC, Paris.
- [26] Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M. R., 2006, Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation. *Combustion theory and modelling* 10 : 843-859.
- [27] Kasarev V. V., Onischuk A. A., Glotov O. G., Baklanov A. M., Maryasov A.G., Zarko V. E., Panfilov V. N., Levykin A. I., Sabelfeld K. K., 2004, Formation of charged aggregates of Al_2O_3 nanoparticles by combustion of aluminium droplets in air. *Combustion and Flame* 138 : 40-54.
- [28] Trunov M. A., Schoenitz M., Zhu X., Dreizin E. L., 2005, Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminium powders. *Combustion and Flame* 140 : 310-318.
- [29] Aaron J. M., Chan H. M., Harmer M. P., Abpamano M., Caram H. S., 2005, A phenomenological description of the rate of the aluminium/oxygen reaction in the reaction-bonding of alumina. *Journal of the european ceramic society* 25 : 3413-3425.
- [30] Laurent A., 2003, *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*. TEC & DOC, Paris.
- [31] Park K., Lee D., Rai A., Mukherjee D., Zachariah M. R., 2005, Size-resolved kinetic measurements of aluminium nanoparticle oxidation with single particle mass spectrometry. *American Chemical Society* 109 (15) : 7290-7299.

CONCLUSION GENERALE

Les deux objectifs principaux de ce travail étaient, dans un premier temps, de comprendre les explosions de poussières à travers les influences de la concentration en poussières, la taille des particules, l'activité de l'eau et la présence de vapeurs combustibles ou non dans l'atmosphère explosive sur les principaux paramètres d'explosivité (pression maximale P_m et vitesse maximale de montée en pression dP/dt_m), puis dans un deuxième temps, de tenter d'évaluer l'explosivité d'une poussière à partir de la connaissance de ces paramètres cinétiques et de son enthalpie de combustion.

Le choix des matériaux a été réalisé dans le but d'étudier les explosions de tous les types de poussières : métalliques (aluminium), organiques naturels (sucre glace), organiques synthétiques (polyéthylène) et pharmaceutiques (stéarate de magnésium, niacine et antibiotique). Dans le cas des mélanges hybrides poussière-solvant, les solvants utilisés sont d'usage courant dans l'industrie et se rencontrent dans le procédé de fabrication de certains pulvérulents.

L'étude de l'inflammabilité (température minimale d'inflammation, énergie minimale d'inflammation et concentration minimale explosible) a montré que la poussière devenait de plus en plus inflammable lorsque les particules deviennent fines. En deçà d'un diamètre critique l'inflammabilité du matériau atteint un palier du fait que les particules deviennent plus cohésives et s'agglomèrent entre elles. La poussière se comporte comme alors une poussière ayant le diamètre des agglomérats.

L'humidité a également une influence notable sur l'inflammabilité des poudres selon le caractère hydrophile de celle-ci. Elle tend, en général, à rendre la poudre moins inflammable. Nous avons constaté que la concentration minimale explosible (CME) de l'aluminium semblait indépendante de l'humidité relative. Ce résultat est cohérent avec l'isotherme de sorption de ce matériau qui montre que très peu de molécules d'eau sont adsorbées.

Au vu de ces différentes influences, nous recommandons que les résultats relatifs à l'inflammation d'une poussière soient présentés avec un minimum de conditions expérimentales. Il s'agit notamment de la granulométrie précise de l'échantillon, de l'humidité et du temps de dispersion de la poussière.

L'étude de l'influence de la concentration sur l'explosivité des poudres a montré qu'aussi bien P_m que dP/dt_m présentaient un maximum par rapport à ce paramètre. Une explosion de poussière est le résultat de réactions exothermiques d'oxydation de surface pour des poussières métalliques et de pyrolyse avec émission de gaz combustibles pour les matières combustibles. Aux basses concentrations, c'est soit la concentration de gaz combustibles qui est faible, soit la surface réactionnelle qui n'est pas suffisante pour adsorber l'intégralité de l'oxygène. Plus la concentration du matériau est grande, plus celles des gaz combustibles et de la surface réactive le sont également jusqu'à ce que la stoechiométrie soit atteinte.

Nous avons également observé que l'explosivité des poudres était d'autant plus grande que les particules étaient fines. Cette observation est plus marquée sur le dP/dt_m . Pour les poussières métalliques, la vitesse de la réaction augmente avec la surface réactive donc avec la surface spécifique du matériau. Les fines particules présentent une surface spécifique (inversement proportionnelle au diamètre de Sauter, $d_{3,2}$) plus importante.

La lente décroissance de P_m avec la taille des particules montre que ce paramètre est plus lié à la thermodynamique du système. Elle est reliée à l'augmentation du temps de combustion du métal pour des particules plus grosses ce qui engendre un accroissement des pertes thermiques.

Pour les matériaux organiques, la vitesse d'émission des gaz de pyrolyse sera d'autant plus importante que la surface spécifique le sera également. Pour de fortes concentrations (plus de 500 g.m^{-3}), la pyrolyse des matériaux est incomplète et plus les particules sont grosses, plus la fraction d'éléments non volatils est importante. Ces éléments ne participant pas à la combustion absorbent une fraction non négligeable de l'énergie libérée. Par conséquent on aboutit aux mêmes conclusions qu'avec les poussières métalliques.

Nous avons étudié l'influence de l'humidité sur l'explosivité des poudres de deux façons. Tout d'abord, nous avons regardé l'influence de l'activité de l'eau. Pour le sucre glace, on observe, dans un premier, une augmentation de l'explosivité du matériau qui peut être dû au phénomène de maturation et d'inversion du saccharose. Ensuite, une très légère décroissance de la pression maximale et de la vitesse maximale de montée en pression à partir d'une certaine activité déterminée à l'aide de l'isotherme d'adsorption. En ce qui concerne les matériaux métalliques, lorsqu'il existe une affinité chimique entre le matériau et l'eau, on peut générer des explosions de mélanges hybrides qui sont beaucoup plus violentes. C'est le cas de l'aluminium qui produit de l'hydrogène en présence d'eau.

La deuxième voie que nous avons explorée a consisté à faire exploser des poussières sèches dans une atmosphère humide. On constate une fois de plus, une légère décroissance de l'explosivité des poussières organiques probablement due à l'augmentation du pourcentage de vapeur d'eau dans l'atmosphère, réduisant la proportion d'oxygène.

Une nette décroissance de P_m et de dP/dt_m est observée dans le cas de l'aluminium. La présence des molécules doit perturber l'oxydation en surface de ce métal.

L'une des originalités de notre travail a été l'étude des mélanges hybrides poussière-solvant. Il est nécessaire de déterminer les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des solvants afin d'interpréter les résultats des mélanges hybrides.

Aux faibles concentrations en poussières, la présence de solvant rend la poussière plus explosive. Il en résulte un déplacement de la concentration minimale explosive de la poussière vers de plus faibles concentrations et un domaine d'explosivité maximale (engendrant P_{max}) plus étalé. A contrario pour de fortes concentrations en poussières, l'ajout de solvant au-delà de la teneur stoechiométrique du solvant seul, mitige fortement l'explosion. D'autre part, la comparaison des proportions de solvant et de poudres engendrant une même surpression (isopression) et une loi classique de type Le Chatelier montre un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux, qu'on soit en mélanges pauvres ou riches. En revanche, en ce qui concerne la vitesse maximale de montée en pression, le mélange hybride semble augmenter la vitesse de l'explosion pour les mélanges pauvres car les proportions de poussières ou de solvant peuvent être inférieures à celles prédites par le modèle. Pour les mélanges riches, nous observons des proportions de poussières ou de solvants supérieures à celles du modèle.

Il semblerait que la P_{max} du mélange hybride soit généralement assez proche de celle du composé possédant la P_{max} la plus importante. Cependant, il peut arriver qu'il y ait un effet de synergie qui la rende supérieure à celles des composés.

En ce qui concerne la dP/dt_{max} , nos travaux ont montré qu'il pouvait exister un effet de synergie entre la poussière et le solvant qui conduirait à une vitesse maximale d'accroissement de la pression plus importante. Ce phénomène a surtout été observé avec des solvants peu volatils (éthanol et toluène).

Après cette étude paramétrique sur les explosions de poussières, nous avons essayé d'évaluer l'explosivité des poussières à partir d'un modèle simple dans sa compréhension et dans son utilisation. Il se base sur un bilan de matière nécessitant la connaissance ou la détermination

expérimentale des paramètres cinétiques de combustion et sur un bilan de chaleur qui nous a conduit à étudier le comportement thermique de la sphère et l'hypothèse des gaz parfaits. Pour les composés organiques (sucre glace et polyéthylène), le modèle donne une bonne estimation des maxima de pression maximale ($P_{\max}$) et de vitesse maximale de montée en pression ($dP/dt_{\max}$) qui servira au dimensionnement et à l'utilisation de systèmes de protections tels que les événements. Cette estimation est obtenue à partir d'une énergie d'activation du paramètre cinétique de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1} qui est dix fois plus faible que celle obtenue expérimentalement en couche. La barrière énergétique nécessaire à l'établissement de la réaction lors d'une explosion est donc moins importante.

En ce qui concerne l'aluminium, le régime diffusionnel semble être prépondérant. Ce modèle surestime à près de 25 % la pression maximale et à 40 % la vitesse maximale de montée en pression. Cette observation est probablement liée au fait que le mécanisme d'oxydation de l'aluminium se fait en surface et occasionne un rendement assez faible par rapport aux composés organiques.

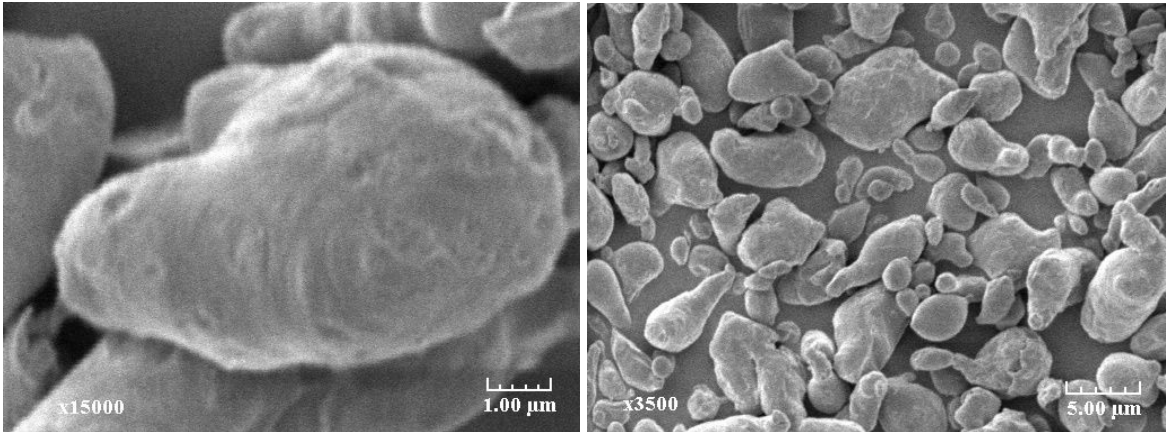
Cet essai de modélisation que nous avons effectué est un travail préliminaire qui s'inscrit dans une démarche globale de détermination d'un ou de plusieurs critères dépendant des paramètres cinétiques de combustion (facteur préexponentiel et surtout énergie d'activation) et de l'enthalpie de combustion du matériau, qui indiquerait l'explosivité du matériau. Il serait donc intéressant de continuer cette modélisation avec d'autres produits (poudre, solvant, voire mélanges hybrides). Ce ou ces critères qui découlent d'une démarche semblable à celle de la méthode CHETAH, permettront de donner une première approximation de l'explosivité d'une poussière sans avoir à recourir à l'expérience. Dans le cadre du projet européen REACH, un tel outil mathématique, après amélioration, pourra être d'un grand secours pour tenter d'évaluer l'explosivité d'une poudre.

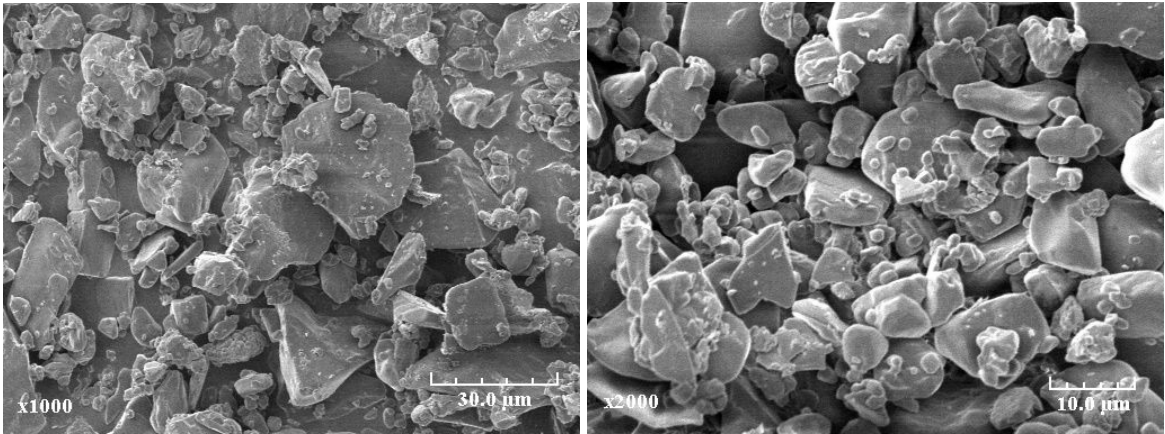
ANNEXES

ANNEXE 1 :

Les fiches-produits

Les principales caractéristiques des produits que nous avons utilisés sont présentés dans cette annexe sous forme de fiche.

<i>Nom</i>	Aluminium, Al
<i>Particularités et aspect</i>	-commercialisé par Goodfellow -métal très réactif blanc argenté -pur à plus de 99 % (impuretés constituées d'oxyde d'aluminium)
<i>Applications</i>	-assemblages d'avion -confection de moteur
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-point de fusion : 660 °C -densité : 2,7 -bonnes propriétés thermiques et assez malléable -contact avec l'eau libère des gaz extrêmement inflammables
<i>Distribution granulométrique (µm)</i> <i>Mastersizer</i> <i>Liquide dispersant : éthanol</i>	Quatre échantillons (d ₁₀ = 3 ; d ₅₀ = 7 ; d ₉₀ = 13) (d ₁₀ = 5 ; d ₅₀ = 11 ; d ₉₀ = 21) (d ₁₀ = 12 ; d ₅₀ = 27 ; d ₉₀ = 52) (d ₁₀ = 13 ; d ₅₀ = 42 ; d ₉₀ = 109)
Images au microscope électronique	
	
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	R : 10 Hautement combustible R : 15-17 Au contact de l'eau, libère des gaz hautement combustibles. S'enflamme spontanément dans l'air. S : 2/7/8/43 Garder hors de la portée des enfants. Garder le contenant hermétiquement fermé et sec. En cas de feu, ne jamais utiliser l'eau S : 24/25 Eviter le contact avec la peau et les yeux Masques adaptés, lunettes de protections et gants recommandés.

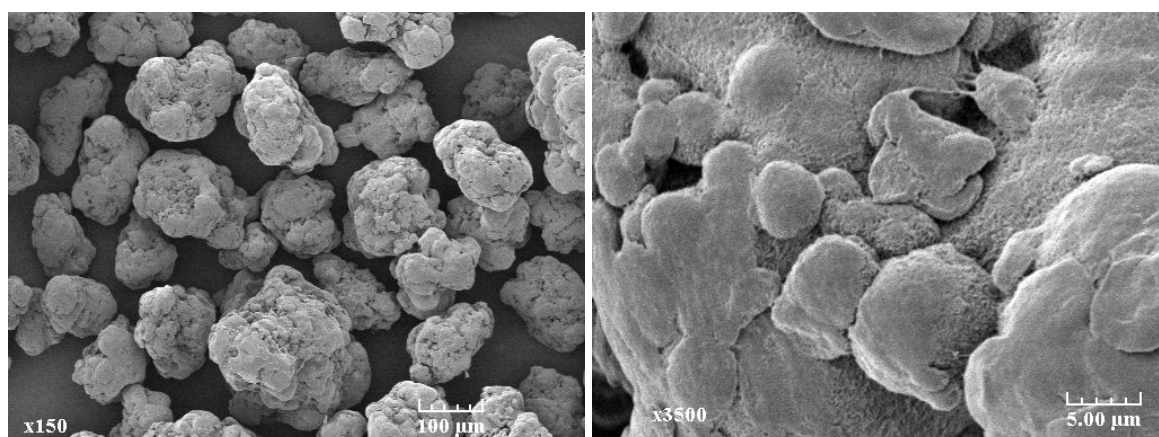
<i>Nom</i>	Sucre glace (saccharose) C₁₂H₂₂O₁₁
<i>Particularités et aspect</i>	-fourni par Erstein -poudre blanche impalpable obtenue par broyage très fin du sucre cristallisé. -contient 3 % d'amidon assurant une meilleure fluidité
<i>Applications</i>	-confection des petits gâteaux -saupoudrage et glaçage des pâtisseries
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-point de fusion : 186 °C, au-delà de cette température, formation de caramel -Poudre hydrophile, prend en masse au-delà de 75 %HR
<i>Distribution granulométrique (μm)</i> <i>Mastersizer</i> <i>Liquide dispersant : Isopropanol, Isobutanol.</i>	Produit initial (d₁₀ = 3 ; d₅₀ = 52 ; d₉₀ = 161) tamisé en quatre classes granulométriques (d₁₀ = 7 ; d₅₀ = 22 ; d₉₀ = 41) (d₁₀ = 3 ; d₅₀ = 25 ; d₉₀ = 52) (d₁₀ = 17 ; d₅₀ = 45 ; d₉₀ = 76) (d₁₀ = 34 ; d₅₀ = 80 ; d₉₀ = 137)
Images au microscope électronique	
	
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	Lunettes de protection et gants recommandés.

<i>Nom</i>	Oxyde de titane TiO₂
<i>Particularités et aspect</i>	-commercialisé par Millenium Chemical -produit de couleur blanche.
<i>Applications</i>	-pigment blanc conférant l'opacité aux revêtements de surface, aux matières plastiques, au papier etc.
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-point de fusion approximativement à 1830 °C -stable chimiquement et non réactif à l'humidité.
<i>Distribution granulométrique (μm)</i> <i>Mastersizer</i> <i>Liquide dispersant : Ethanol</i>	(d₁₀ = 0,7 ; d₅₀ = 1,6 ; d₉₀ = 3)
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	Masques, lunettes de protections et gants recommandés.

<i>Nom</i>	Polypropylène Haute densité $-(CH_2 - CH(CH_3))-$
<i>Particularités et aspect</i>	-fourni par Inéos -poudre blanche sous forme de granulés.
<i>Applications</i>	-confections de bidon, de jouets, de câbles, d'ustensiles et de sacs
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-transition vitreuse à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -point de fusion à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ -densité de 0,905 -produit hydrophobe.
<i>Distribution granulométrique (μm) Mastersizer Liquide dispersant : Eau</i>	($d_{10} = 524$; $d_{50} = 695$; $d_{90} = 911$)
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	Masques, lunettes de protection et gants recommandés.

<i>Nom</i>	Polyéthylène haute densité $-(CH_2 - CH_2) -$
<i>Particularités et aspect</i>	-fourni par Inéos -poudre blanche sous forme de granulés.
<i>Applications</i>	-confections de bidon, de jouets, de câbles, d'ustensiles et de sacs
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-transition vitreuse à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -point de fusion à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ -densité comprise entre 0,944 et 0,965 -produit hydrophobe.
<i>Distribution granulométrique (μm) Mastersizer Liquide dispersant : Eau</i>	Produit initial ($d_{10} = 83$; $d_{50} = 176$; $d_{90} = 342$) tamisé en trois classes granulométriques ($d_{10} = 34$; $d_{50} = 136$; $d_{90} = 249$) ($d_{10} = 91$; $d_{50} = 195$; $d_{90} = 328$) ($d_{10} = 214$; $d_{50} = 309$; $d_{90} = 433$)

Images au microscope électronique

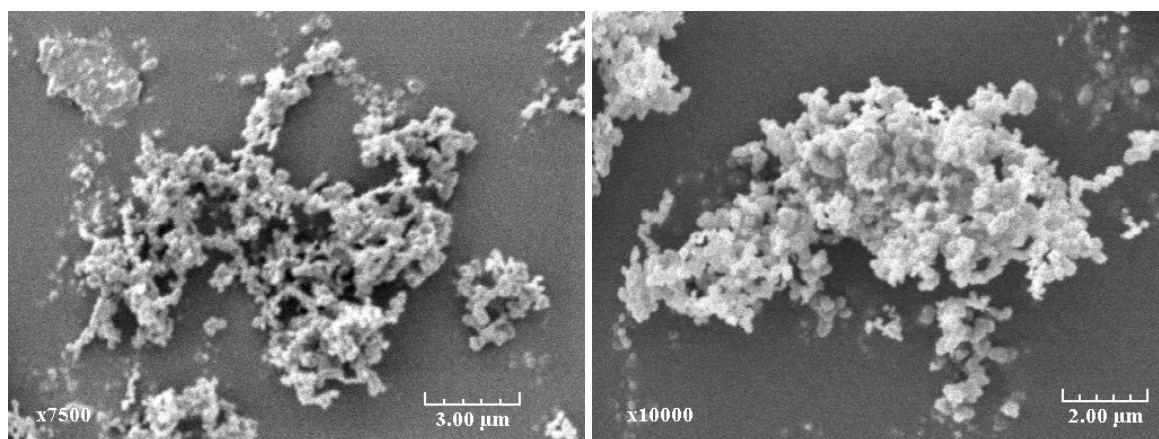


<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	Masques, lunettes de protection et gants recommandés.
--	--

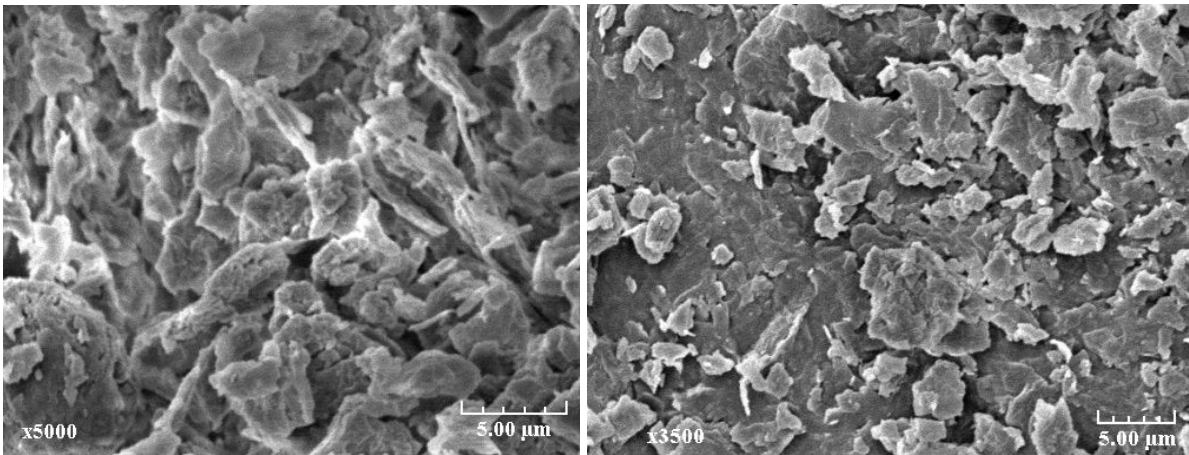
<i>Nom</i>	Polystyrène $-(CH_2 - CH(C_6H_5))_n-$
<i>Particularités et aspect</i>	-fourni par Inéos -poudre blanche sous forme de granulés.
<i>Applications</i>	-confections de jouets, d'ustensiles plastiques, d'emballage rigide et d'étuis pour CDs
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-transition vitreuse à 100 °C -point de fusion à 270 °C -densité de 1,05 -produit hydrophobe.
<i>Distribution granulométrique (μm) Mastersizer Liquide dispersant : Eau</i>	($d_{10} = 168$; $d_{50} = 392$; $d_{90} = 647$)
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	Masques, lunettes de protection et gants recommandés.

<i>Nom</i>	Noir de fumée, C
<i>Particularités et aspect</i>	-commercialisé par Prolabo (France) -poudre noire amorphe, extrêmement fine et inodore. -teneur en carbone comprise entre 97 et 99 %. -S'enflamme difficilement
<i>Applications</i>	-Agent de renforcement dans les produits du caoutchouc (pneus, boyaux)
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-point de fusion estimé à 3550 °C -densité comprise entre 1,8 et 2,1 -produit stable et non réactif à l'humidité.
<i>Distribution granulométrique (μm) Mastersizer Liquide dispersant : Ethanol</i>	($d_{10} = 3$; $d_{50} = 9$; $d_{90} = 64$)

Images au microscope électronique



<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	R : 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Masques, lunettes de protections et gants recommandés.
--	--

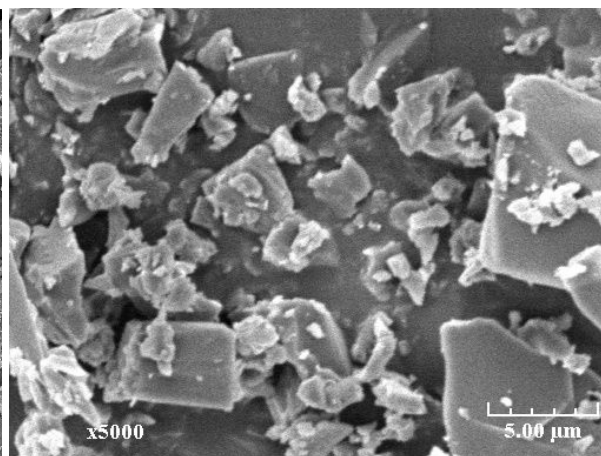
<i>Nom</i>	Stéarate de Magnésium, $C_{36}H_{70}MgO_4$
<i>Particularités et aspect</i>	-poudre blanche. -commercialisé par Lonza.
<i>Applications</i>	-Excipient et lubrifiant pharmaceutique.
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-point de fusion à 88 °C -densité de 1,02 -produit hydrofuge.
Images au microscope électronique	
	
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	R : 36/38 Irritant pour les yeux et la peau. Masques, lunettes de protections et gants recommandés.

<i>Nom</i>	Acide 3-pyridine carboxylique, $C_6H_6N_2O$
<i>Particularités et aspect</i>	-fourni par Kühner AG dans le cadre du test CaRo -poudre blanchâtre inodore. -pur à plus de 99 %.
<i>Applications</i>	-Vitamine B3 compléments alimentaires
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-point de fusion entre 126 et 131 °C -densité apparente de la poudre entre 0,6 et 0,7 -produit stable et non réactif à l'humidité dans les conditions normales.
<i>Distribution granulométrique (μm) fourni par Kühner AG</i>	Quatre échantillons ($d_{10} = 12$; $d_{50} = 27$; $d_{90} = 124$) ($d_{10} = 12$; $d_{50} = 26$; $d_{90} = 104$) ($d_{10} = 12$; $d_{50} = 27$; $d_{90} = 120$) ($d_{10} = 11$; $d_{50} = 25$; $d_{90} = 72$)
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	R : 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Masques, lunettes de protections et gants recommandés.

<i>Nom</i>	Azacycloheptan-2-one (caprolactame) C₆H₁₁NO
<i>Particularités et aspect</i>	-fourni par Honeywell France -produit de couleur blanche et assez gras.
<i>Applications</i>	-monomère à la fabrication du nylon 6 (perlon)
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	-point de fusion à 69,2 °C -densité de 1,014 -produit absorbant l'humidité de l'air.
<i>Taille moyenne des particules (µm) Microscope optique</i>	d = 20 µm
<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	R : 20/22 Nocif par inhalation et par injection R : 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Masques, lunettes de protections et gants recommandés.

<i>Nom</i>	Produit pharmaceutique
<i>Particularités et aspect</i>	-poudre blanche.
<i>Applications</i>	-Pharmaceutiques : antibiotique
<i>Propriétés physiques et affinité avec l'eau</i>	—

Images au microscope électronique



<i>Protections individuelles et phrases de risques</i>	R : 41 Risques de lésions oculaires graves R : 50/53 Très toxiques pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique S : 7 Conserver le récipient bien fermé S : 15 Conserver à l'écart de la chaleur S : 33 Eviter l'accumulation de charges électrostatiques S : 36/37/39 Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/ du visage S : 60 Eliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux S : 61 Eviter le rejet dans l'environnement
--	--

ANNEXE 2 : Distributions granulométriques des échantillons utilisés

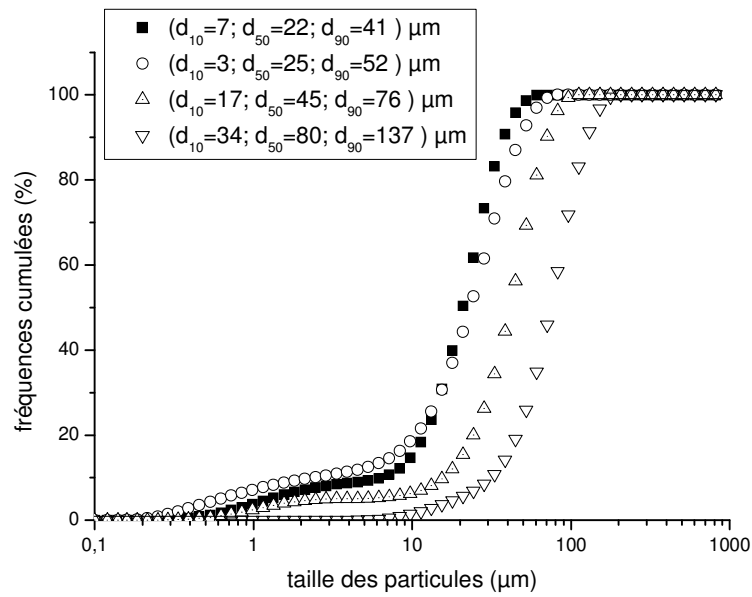


Figure A2-1 : Distributions granulométriques des quatre échantillons du sucre glace Erstein après tamisage. (Mastersizer)

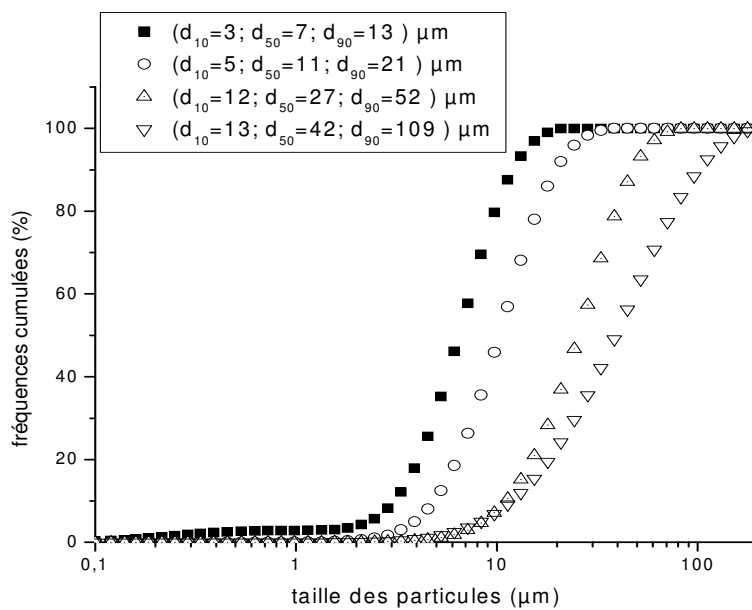


Figure A2-2 : Distributions granulométriques des quatre échantillons d'aluminium. (Mastersizer)

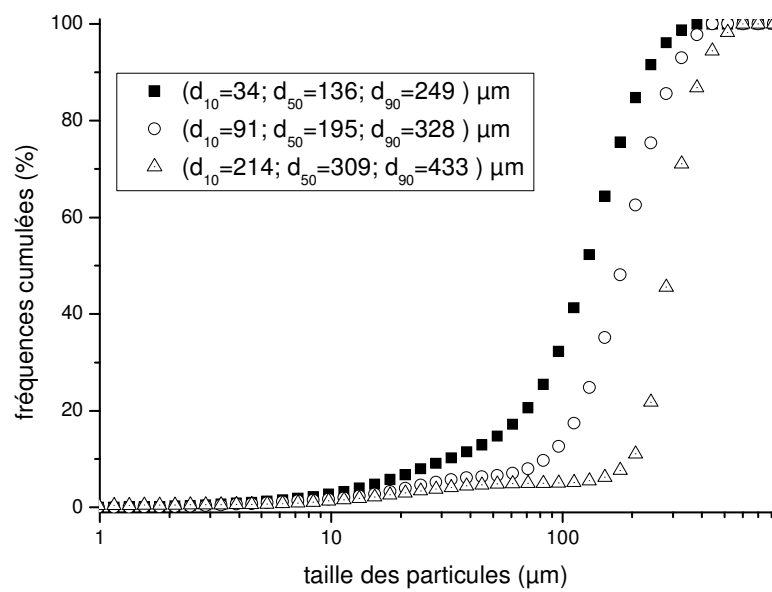


Figure A2-3 : Distributions granulométriques des trois échantillons de polyéthylène après tamisage. (Mastersizer)

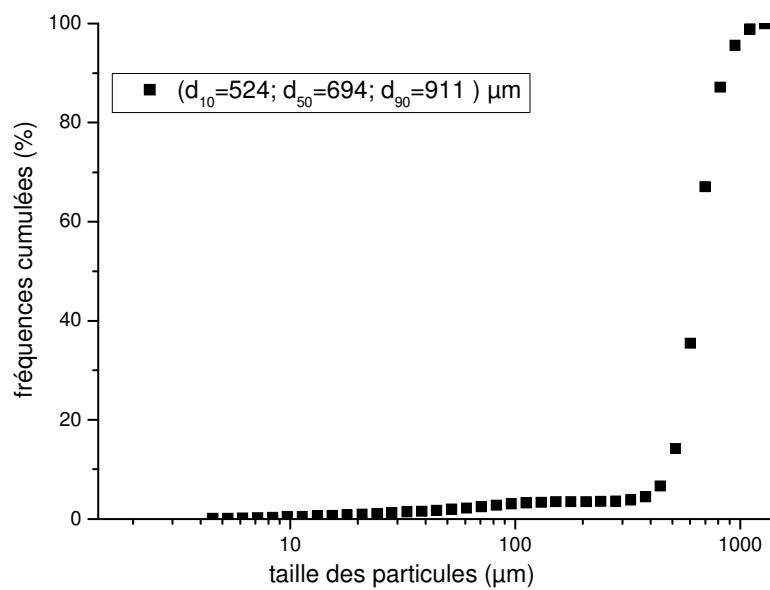


Figure A2-4 : Distribution granulométrique de l'échantillon de polypropylène. (Mastersizer)

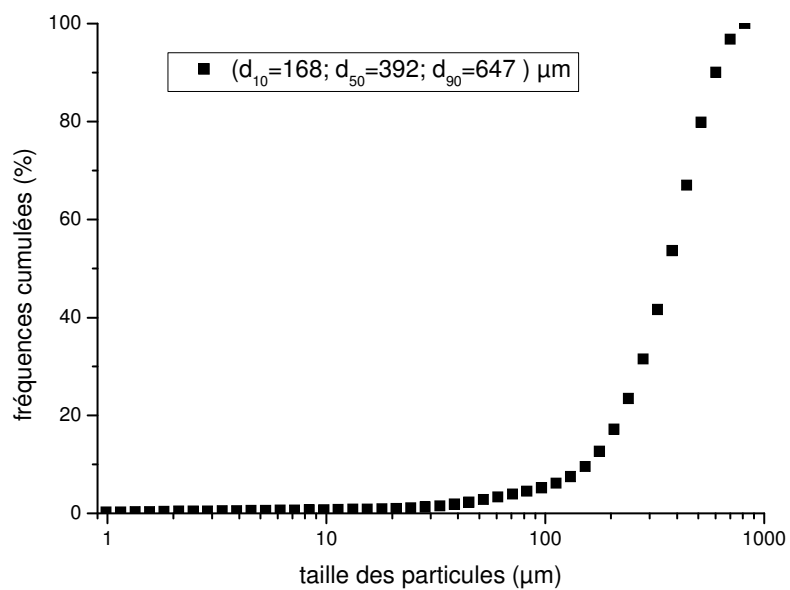


Figure A2-5 : Distribution granulométrique de l'échantillon de polystyrène. (Mastersizer)

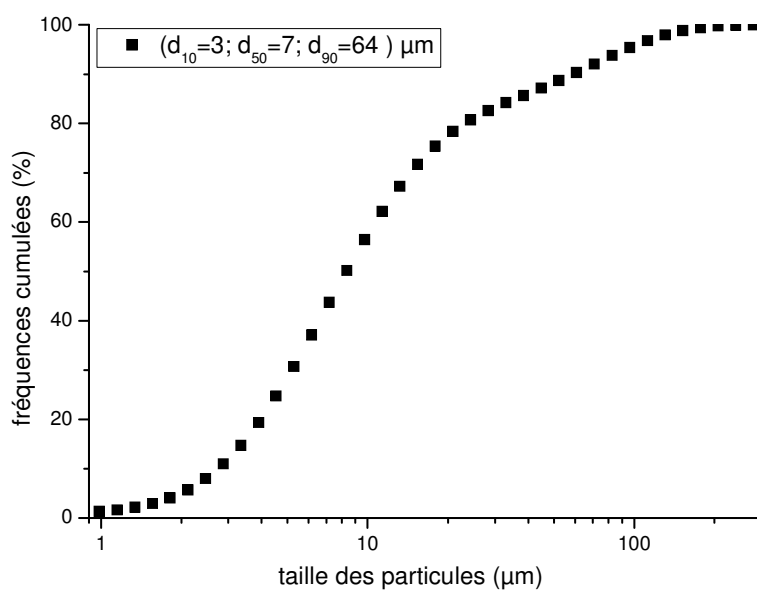


Figure A2-6 : Distribution granulométrique de l'échantillon de noir de fumée. (Mastersizer)

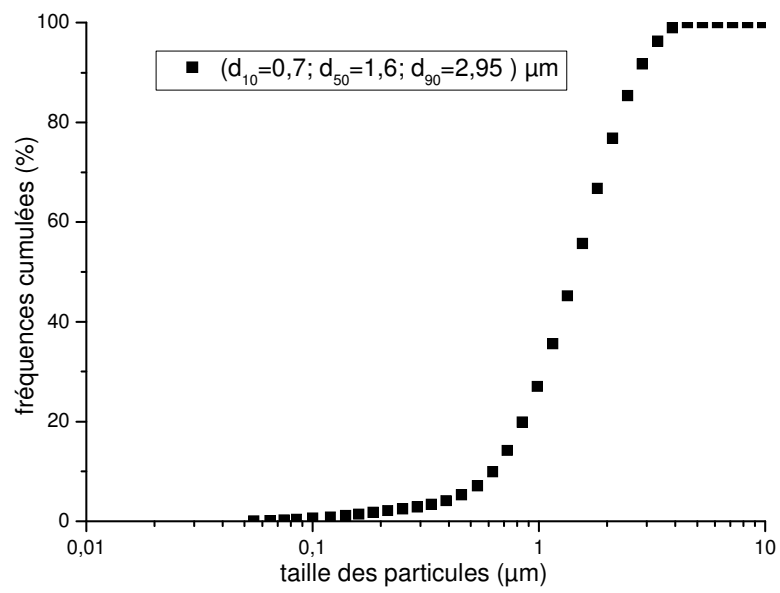


Figure A2-7 : Distribution granulométrique de l'échantillon d'oxyde de titane. (Mastersizer)

ANNEXE 3 : Historique des appareils de mesure.

Les différents appareils de mesure d'inflammabilité et d'explosivité des poudres ont connu un développement progressif dans le temps. Leur mise en œuvre n'a pas été sans difficultés. La principale étant d'obtenir une uniformité de la concentration en poussières à l'intérieur du nuage. Le tableau suivant montre les avancées de la recherche lors de la mise en place de ces appareils.

Année	Auteurs	Conclusions
1875	Vital	Comparaison de l'inflammabilité de plusieurs poussières à partir de la longueur et de la forme de la flamme produite
Vers 1875	R. Weber	Système permettant la détermination de la CME (25 g/m^3 pour la farine)
1911	Tifanel et Dürr	Comparaison de l'inflammabilité de plusieurs poussières à partir de la photographie de la flamme produite
1917	Bauer	Développement d'un appareil pour la détermination de la CME de l'aluminium dans un tube vertical équipé de deux électrodes (400 g/m^3)
1933 - 1935	Institut allemand de chimie	Développement d'un appareil pour la détermination de l'explosivité des poussières dans un tube vertical
1937	Mason et Taylor	Utilisation d'une sphère de 0,75 l pour l'explosivité des poussières
1938	Gliwitzky	Appareil de 43 litres pour la détermination de l'explosivité et de la CME des poussières. Synchronisation de la dispersion et de l'ignition.
1957	Allemagne	Développement d'une sphère de 1,4 litres. La poudre est dispersée à l'aide d'un jet d'air comprimé. Le vide est fait initialement dans la sphère afin d'être à pression atmosphérique à l'ignition.
1957	Bureau des Mines (USA)	Appareil de Hartmann : tube vertical de 1,2 litres. Etincelle électrique. Capteurs piézoélectriques de pression
1966	Allemagne	Développement d'une procédure de mesure de l'explosivité d'une poussière en enceinte fermée
1968	Steinbrecher	Appareil de détermination de la CME. Tube vertical de 0,135 L équipé d'une source d'inflammation.
1971	Lütolf	Appareil de Hartmann modifié : tube en pyrex et détermination de la pression en fonction de l'angle d'ouverture de l'évent placé au dessus de l'appareil

Tableau A3-1 : Découvertes concernant les appareils de mesures [1].

Les premiers appareillages étaient assez simplistes et les critères d'explosion étaient subjectifs. Par exemple en 1875, Vital comparait de façon relative des poussières à partir de la longueur et de la forme de la flamme qu'elles produisaient. L'explosion était obtenue en brûlant dans un long tube la poussière dans une flamme de gaz [1].

Au fil du temps, des systèmes un peu plus perfectionnés ont vu le jour. Nous pouvons ainsi considérer l'appareil inventé par Bauer en 1917 comme étant l'ancêtre du tube de Hartmann. Il se composait d'un tube vertical, d'une turbine, d'une source d'ignition et d'un couvercle mobile [1].

Le premier appareil de mesure de l'explosivité d'une poussière a été répertorié entre 1933 et 1935 en Allemagne. Il se présente sous forme de tube où la poudre est dispersée à partir du

bas par un jet d'air comprimé au travers d'un disperseur. L'ignition se faisait au moyen d'une étincelle électrique entre deux électrodes [1].

C'est à partir de 1938 que les premières grandes enceintes (43 litres) ont été utilisées pour la détermination de l'explosivité des poussières. La synchronisation entre la dispersion de la poudre et l'ignition a permis une meilleure reproductibilité des mesures et le volume important a fortement réduit les effets de parois.

Le Bureau des Mines aux Etats-Unis a développé un appareil dit « appareil de Hartmann » en 1957 [1] [2]. Il s'agit d'un tube cylindrique vertical de 1,2 litre. La poudre est dispersée et enflammée par un arc électrique. La pression et la vitesse de montée en pression sont enregistrées par des capteurs piézoélectriques. Cet appareil de Hartmann appelé aussi bombe de Hartmann a été largement utilisé pour la détermination des caractéristiques explosives de nombreux produits. La bombe de Hartmann a été largement critiquée du fait de son faible volume et donc des effets de parois conséquents que cette restriction engendre. De même, la source d'ignition est très proche des parois et des difficultés ont été rencontrées pour assurer l'homogénéité de la concentration de poussières dans le tube [3].

Comme indiqué dans le tableau précédent le tube de Hartmann a été modifié en 1971 et sert essentiellement à la détermination de l'énergie minimale d'inflammation d'une poudre [2], [4] et [6]. La description de cet appareil est donnée dans le chapitre « Matériels et Méthodes ».

Actuellement, les sphères d'explosion de 1 m³ et de 20 litres sont les outils de référence pour la détermination de l'explosivité des poudres.

La sphère de 1 m³ est, depuis 1985, l'appareil standard de mesure de l'explosivité des poudres selon l'Organisation Internationale de Standardisation [4]. L'appareil se compose d'une sphère de 1 m³ reliée à un réservoir de 5 litres pressurisable à 20 bars via une électrovanne qui s'ouvre en 10 millisecondes. La poudre pénètre dans la sphère à travers un disperseur semi-circulaire perforé. Après un délai de 600 ms la poudre est enflammée par des allumeurs de 10 kJ et la pression est enregistrée au moyen de deux capteurs piézoélectriques.

La sphère de 20 litres développée par Siwek [4] en 1988 avait pour but premier d'obtenir des résultats similaires à la sphère normée 1 m³ en consommant moins de produit. Cette sphère présente un système de fonctionnement semblable à celui de la sphère de 1 m³ avec un réajustement de certains paramètres notamment le délai avant ignition qui passe de 600 ms à 60 ms. Le principe détaillé de cet appareil sera exposé dans le chapitre « Matériels et méthodes ».

La figure A3-1 montre l'adéquation des résultats entre les deux sphères.

Des expériences menées dans plusieurs laboratoires ont montré que le système de dispersion des poudres dans la sphère était insatisfaisant [4]. En effet les trous du disperseur étaient très souvent colmatés. Ce désagrément a conduit le développement d'un nouveau disperseur ouvert (figure A3-2) qui ne modifie pas les caractéristiques explosives vis-à-vis de la sphère standard de 1 m³ [5].

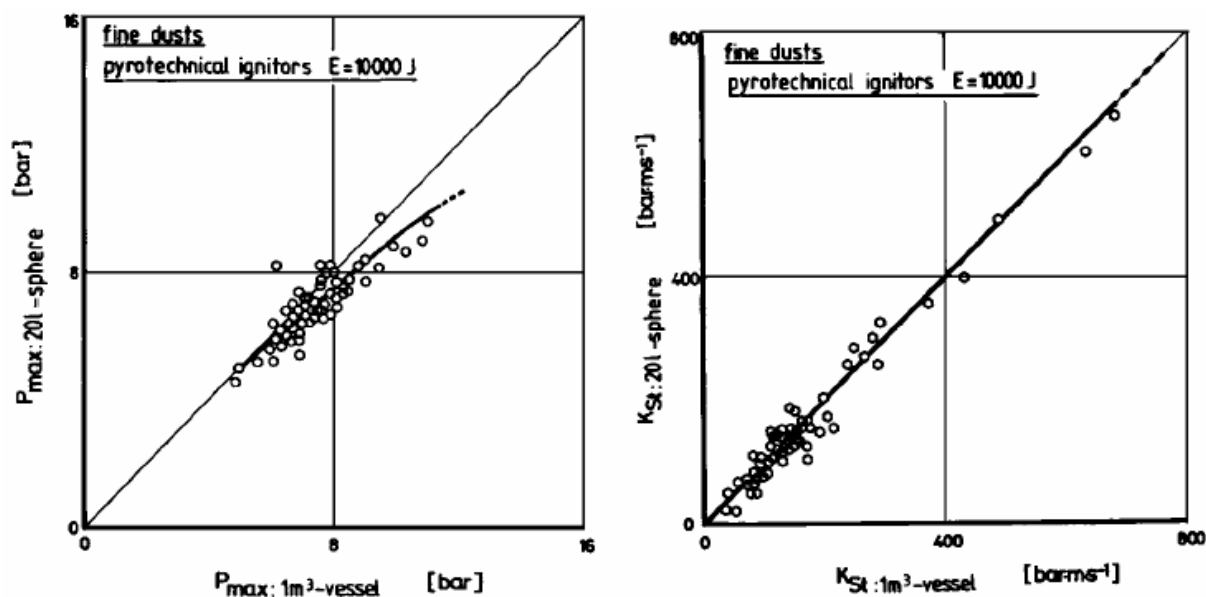


Figure A3-1 : Corrélation entre les résultats de la sphère de 20 litres de Siwek et de 1 m^3 normée pour divers produits pulvérulents [4].

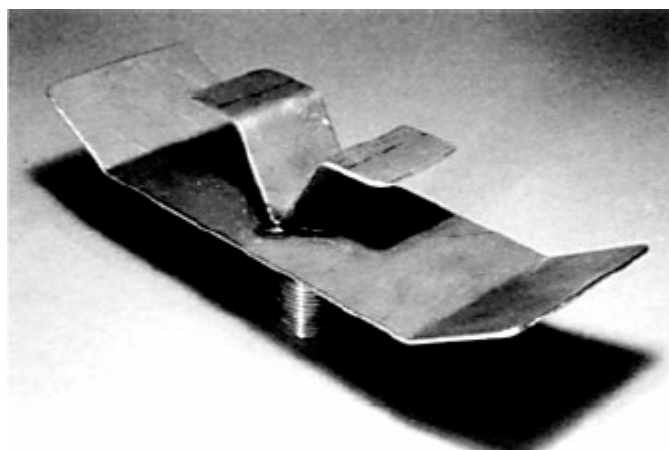


Figure A3-2 : Nouveau disperseur utilisé pour la dispersion de la poudre dans la sphère de 20 litres [4].

Deux appareils ont été développés indépendamment pour la détermination de la température minimale d'inflammation. Il s'agit du four Godbert-Greenwald qui a été décrit pour la première fois en 1960 aux Etats-Unis et du four BAM développé en Allemagne en 1966 par le « Bundesanstalt für Materialforschung and -prüfung » (BAM) [4]. Le design du four Godbert-Greenwald a été évalué par la Commission Internationale Electrotechnique en 1992. La description de ces deux appareils est donnée dans le chapitre « Matériels et méthodes ».

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bartknecht W., 1989, Dust explosions : Course, Prevention, Protection. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York-Londres-Paris-Tokyo-Hong Kong.
- [2] Baker W. E., Tang M. J., 1991, Gas, Dust and Hybrid Explosions. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
- [3] Lunn G., 1992, Dust Explosion : prevention and protection. Part 1- Venting (seconde édition). Institution of Chemical Engineers UK.
- [4] Eckhoff R. K., 1997, Dust Explosions in the process industries (seconde édition). Butterworth-Heinemann, Oxford-Boston-Johannesburg-Melbourne-New Delhi-Singhapour.
- [5] Siwek R., Reliable determination of the safety characteristics in 20-liter-sphere apparatus.
- [6] Field P., Handbook of powder Technology, volume 4 : Dust explosion, Elsevier Amsterdam-Oxford-New York.

ANNEXE 4 : Protocole de mesure sur la sphère de 20 litres

PROTOCOLE DE MANIPULATION DE LA SPHERE

Ce protocole expérimental fournit la liste des différentes étapes à réaliser afin d'effectuer une expérience ou une série d'expérience avec la sphère de 20 litres pour toute sorte de combustible.

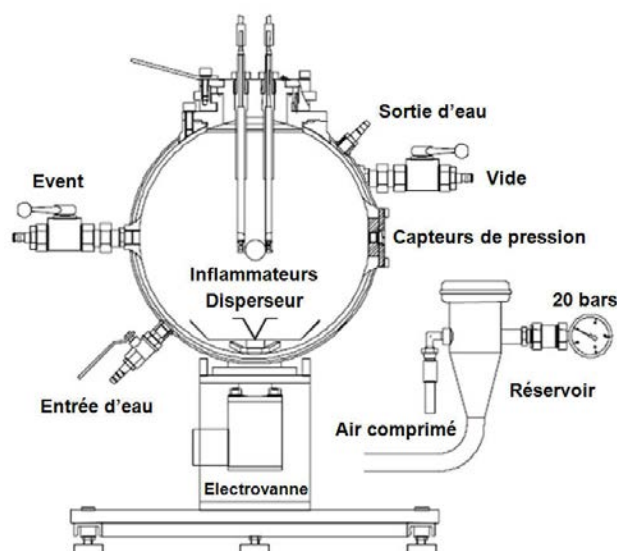


Figure A4-1. Schéma de la sphère de 20 litres.

Mise en route

- 1- Ouvrir la bouteille d'air comprimé.
- 2- Vérifier la pression atmosphérique et mettre en route la pompe.
- 3- Enclencher le boîtier KSEP 332.
- 4- Démarrer les logiciels d'acquisition de pression et de température.
- 5- Démarrer le logiciel d'acquisition de l'humidité et de la température ambiante.
- 6- Impératif dans le cas d'un mélange hybride ou d'un solvant seul : effectuer une mesure du débit de fuite en début de journée (faire le vide puis isoler la sphère et relever la pression en fonction du temps pendant une dizaine de minutes).
- 7- Mettre en route la circulation d'eau de refroidissement de la double enveloppe.

« Test check »

- 1- Fermer la vanne d'évent.
- 2- Ouvrir la vanne de la pompe à vide.
- 3- Descendre la pression jusque 400 mbar. Contrôler cette valeur avec le manomètre électronique.
- 4- Fermer la vanne de la pompe à vide et celle du manomètre électronique afin de le protéger.
- 5- Pressuriser le réservoir à 20 bars.
- 6- Démarrer un « test check » avec le logiciel qui permet de décharger le réservoir à l'intérieur de la sphère.
- 7- Vérifier avec le manomètre que nous sommes à pression atmosphérique après le test ce qui correspond à une valeur de P_d (différence de pression entre le vide initialement réalisé et l'état final) comprise entre 0,55 et 0,7 bar.

Cas d'une poussière seule

- 1- Relier les allumeurs chimiques aux électrodes.
- 2- Fermer la vanne d'évent.
- 3- Positionner le couvercle et actionner la sécurité.
- 4- Connecter les fils d'allumage aux électrodes.
- 5- Charger la poussière dans le réservoir.
- 6- Ouvrir la vanne de la pompe à vide.
- 7- Descendre la pression jusqu'à 400 mbar. Contrôler cette valeur avec le manomètre électronique.
- 8- Fermer la vanne de la pompe à vide et celle du manomètre électronique afin de le protéger
- 9- Démarrer un essai automatique à partir du logiciel KSEP 6 en n'oubliant pas de déclencher l'acquisition de la température auparavant.
- 10- Après l'essai, ouvrir la vanne évent puis faire trois purges de la sphère et du réservoir à l'aide du boîtier de commande manuelle « 0 et 1 » avant le prochain essai.
- 11- Nettoyer le disperseur et retirer les cendres à l'aide d'un aspirateur

Cas d'un solvant seul

- 1- Relier les allumeurs chimiques aux électrodes
- 2- Mettre le couvercle et fermer la sécurité
- 3- Connecter les fils d'allumage aux électrodes
- 4- Fermer la vanne d'évent
- 5- Ouvrir la vanne de la pompe à vide
- 6- Descendre la pression jusqu'à 20 mbar. Contrôler la pression avec le manomètre électronique.
- 7- Fermer la vanne de la pompe à vide et injecter le volume de solvant désiré à l'aide du système d'injection.
- 8- Injecter à la suite 10 ml d'air afin de pousser le solvant restant dans le tube d'injection.
- 9- Laisser le temps au solvant de complètement se vaporiser complètement (la durée dépend de la volatilité du solvant).
- 10- A l'aide du boîtier 0 et 1 remonter à 400 mbar et fermer la vanne du manomètre électronique.
- 11- Démarrer un essai automatique à partir du logiciel KSEP 6 en n'oubliant pas de déclencher l'acquisition de la température auparavant.
- 12- Après l'essai, ouvrir la vanne évent puis faire trois purges de la sphère et du réservoir à l'aide du boîtier de commande manuelle « 0 et 1 » avant le prochain essai.
- 13- Nettoyer le disperseur et aspirer les vapeurs.

Cas d'un mélange hybride

- 1- Relier les allumeurs chimiques aux électrodes
- 2- Mettre le couvercle et fermer la sécurité
- 3- Connecter les fils d'allumage aux électrodes
- 4- Fermer la vanne d'évent
- 5- Ouvrir la vanne de la pompe à vide
- 6- Descendre la pression jusqu'à 20 mbar. Contrôler la pression avec le manomètre électronique.

- 7- Fermer la vanne de la pompe à vide et injecter le volume de solvant désiré à l'aide du système d'injection.
- 8- Injecter à la suite 10 ml d'air afin de pousser le solvant restant dans le tube d'injection.
- 9- Laisser le temps au solvant de complètement se vaporiser complètement (la durée dépend de la volatilité du solvant).
- 10- A l'aide du boîtier 0 et 1 remonter à 400 mbar.
- 11- Fermer la vanne du manomètre électronique et charger la poudre dans le réservoir.
- 12- Démarrer un essai automatique à partir du logiciel KSEP 6 en n'oubliant pas de lancer l'acquisition de la température auparavant.
- 13- Après l'essai, ouvrir la vanne évent puis faire trois purges de la sphère et du réservoir à l'aide du boîtier de commande manuelle « 0 et 1 » avant le prochain essai.
- 14- Nettoyer le disperseur et retirer les cendres à l'aide d'un aspirateur.

NB : Procéder à des tests à blanc entre la fin d'une série de tests et le début d'une nouvelle série. Nettoyer la sphère pièce par pièce si nécessaire.

ANNEXE 5 : Résultats du CaRo 2005

Environ tous les deux ans, le fabricant de la sphère (Kühner AG) qui est aussi celui du tube de Hartmann modifié que nous utilisons, propose une certification de notre appareillage selon un test appelé CaRo (Calibration Round Robin), conformément à la norme ISO 9000 demandant la calibration de tout appareil de mesure par rapport à un standard. En 2005, ce test a été effectué avec de l'acide nicotinique dit niacine dont les caractéristiques granulométriques ont été présentées dans sa fiche-produit (annexe 1).

La procédure du test est celle évoquée dans la partie IV du chapitre 1. L'appareillage obtient la certification de Kühner AG lorsque nos valeurs obtenues après manipulation sont comprises dans une zone de tolérance ($\pm 10\%$) autour de la moyenne des valeurs de tous les participants au test.

CaRo 05 - Reference values for the Explosion Indices P_{max} and K_{max}

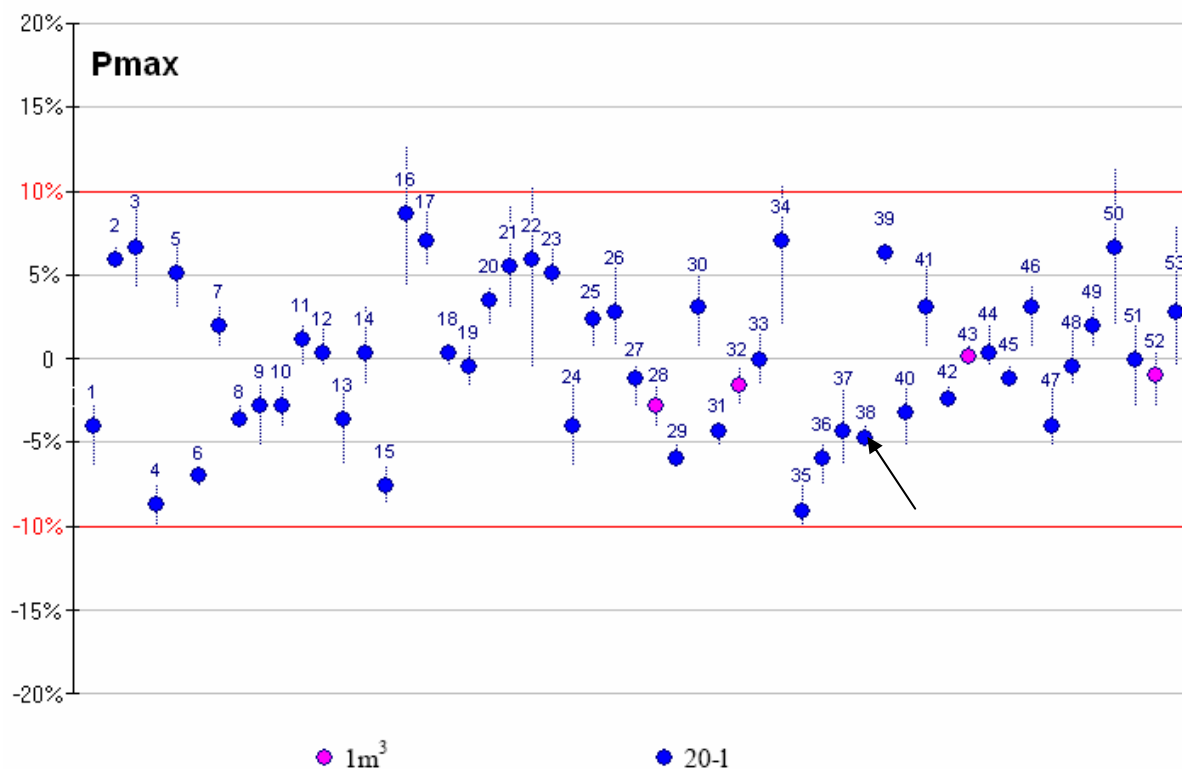
P_{max} (bar)	$8.4 \pm 10\%$ (7.6 ... 9.3)
K_{max} (bar-m/s)	$250 \pm 10\%$ (225 ... 275)

CaRo 05 - Reference values for the Minimum Ignition Energy MIE

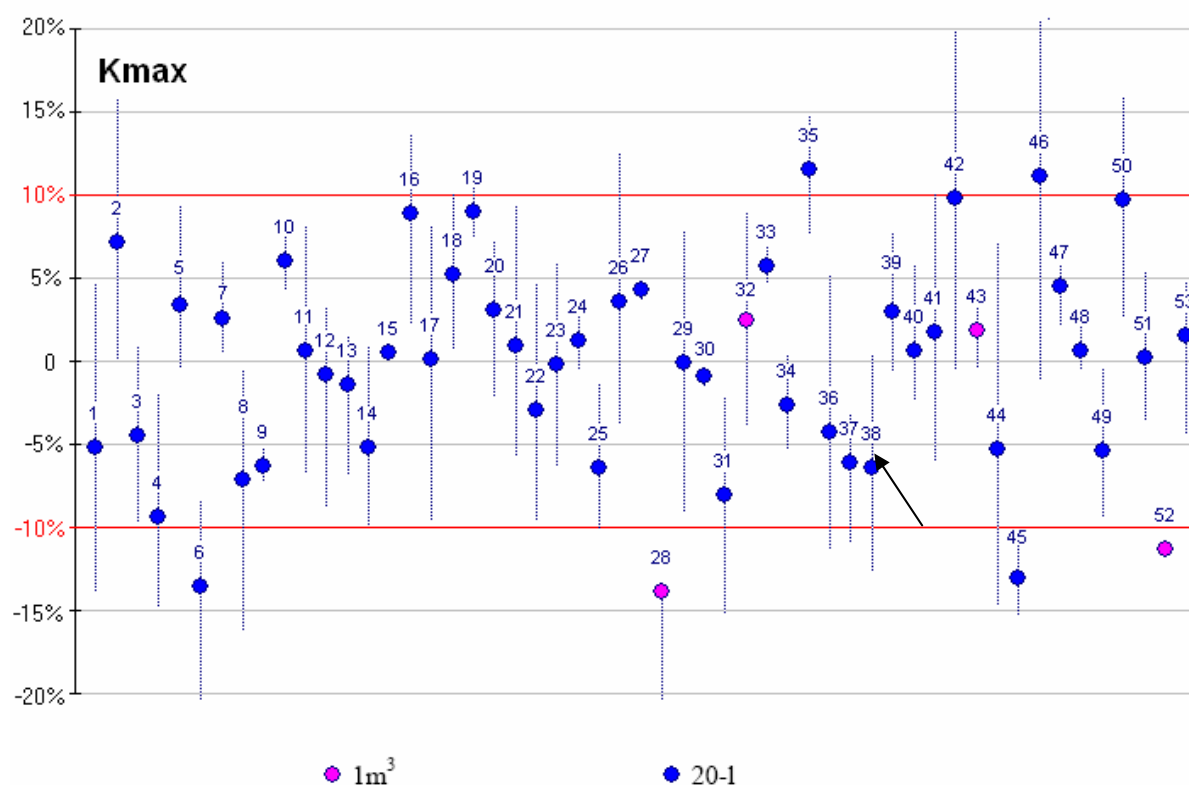
$E_s / 3$	E_s	$E_s \cdot 3$
0.8 mJ	2.5 mJ	7.5 mJ

Explosion Indices P_{max} , K_{max}

$P_{max} = 8.4 \text{ bar} \pm 10\%$ (7.6 ... 9.3) at 530 g/m³

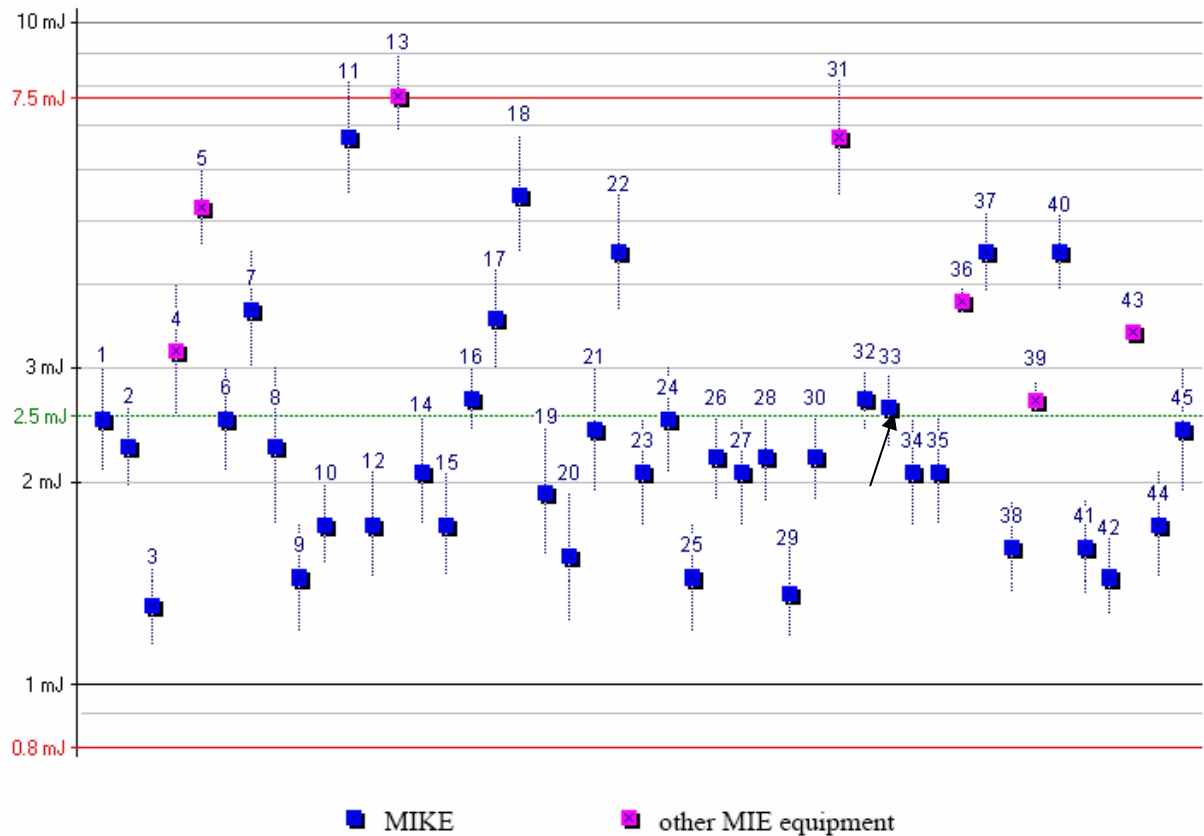


$K_{\max} = 250 \text{ bar}\cdot\text{m/s} \pm 10\%$ (225 ... 275) at 590 g/m^3



Nos résultats sont référencés par le numéro 38. Notre valeur de $P_{\max}$ (8 bars) se trouve 5 % en dessous de la moyenne et celle de $K_{\max}$ ($235 \text{ bar}\cdot\text{s}^{-1}$) est 6 % en dessous de la moyenne. Nos valeurs restent dans la gamme de certification limitée par les horizontales sur les graphiques.

Minimum Ignition Energy MIE



Notre valeur d'Es (énergie statistique défini au chapitre 1 partie III) est de 2,6 mJ (numéro 33). Elle est quasiment confondue avec la moyenne des tests effectués par les participants.

Notre sphère d'explosivité de 20 litres et notre tube de Hartmann sont donc certifiées conformes par le fabricant Kühner.

ANNEXE 6 : La sphère d'explosivité de 5 litres des gaz et des solvants

La caractérisation du domaine d'explosivité des solvants est une étape préalable systématique à l'étude de l'explosivité des mélanges hybrides. Ce domaine d'explosivité comporte deux bornes (LII et LSI) que nous déterminons à l'aide d'une sphère de 5 litres.

I) Description de l'appareillage

L'appareil se compose d'une sphère de 5 litres en borosilicate qui se trouve à l'intérieur d'une enceinte calorifugée dont la température est contrôlée par un système de circulation d'air. Dans la sphère plongent deux électrodes pouvant générer entre elles un arc électrique à haute tension de 10 kV pour une intensité de 25 mA. Près de ces électrodes, se trouve un système d'injection du solvant à l'intérieur de la sphère via une seringue et un thermocouple de type K permettant la mesure de la température jusque 300°C. Un barreau magnétique tend à homogénéiser le mélange solvant-air. La sphère est reliée à une pompe, permettant d'y faire le vide. L'enceinte est équipée d'un évent d'explosion qui évacue la pression résultant de l'inflammation du mélange. La sphère peut supporter des pressions allant de -0.95 à 10 bars relatifs. La pompe et l'ignition se déclenchent manuellement grâce à un boîtier prévu à cet effet.



Figure A6-1 : Photographie de l'appareillage de détermination de l'inflammabilité des gaz et vapeurs-Chilworth Technology Ltd.

II) Protocole expérimental

Le protocole expérimental suivi est conforme à la méthode définie par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) E681 – 94 [1].

Avant toute manipulation, il faut purger la sphère six à dix fois en y faisant le vide (-0,95 bar relatif) et en revenant à pression atmosphérique. L'opérateur se place ensuite à la température d'étude et fait le vide dans la sphère (50 mbar). La quantité de solvant souhaitée est introduite à l'aide d'une seringue (précision de 1%) et nous nous assurons visuellement que le solvant a été complètement vaporisé. L'enceinte est ensuite remise à l'atmosphère. Une fois la vaporisation achevée, l'agitation est arrêtée avant l'activation de la source d'ignition. Le test est concluant lorsqu'une inflammation et une propagation de la flamme sont observées. Selon Chilworth Technology, la propagation est considérée comme un mouvement de la flamme de la source vers l'extérieur de façon à ce que cette flamme se rapproche des parois à une distance inférieure ou égale à 13 mm. Cette détermination est donc assez subjective puisque le test est essentiellement visuel.

Pour la détermination de la LII, il est recommandé de commencer avec de faibles concentrations en solvant. Bien évidemment, ce sera le processus inverse pour la détermination de la LSI.

III) Calcul du pourcentage volumique de vapeur

Les valeurs de LII et LSI sont généralement exprimées en pourcentage volumique de vapeur. Dans le paragraphe précédent, le solvant est introduit dans la sphère sous forme de liquide. Il faut donc relier le volume de liquide injecté et le pourcentage volumique de vapeur dans l'air.

$$\%vol_{\text{vapeur}} = \frac{V_{\text{vap}}}{V} \cdot 100 = \frac{n_{\text{vap}} V_m(T, P)}{V} \cdot 100 = \frac{\rho V_L}{M} \cdot \frac{RT}{PV} \cdot 100 \quad \text{Equation (1)}$$

Or dans les conditions normales de température et de pression, nous avons $R = \frac{V_{m,0} P_0}{T_0}$

$$\%vol_{\text{vapeur}} = \frac{\rho V_L}{M} \cdot \frac{V_{m,0}}{V} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot 100 \quad \text{Equation (2)}$$

Avec

V_{vap} : volume de vapeur de solvant en L

n_{vap} : nombre de moles de vapeur de solvant en mol

V_m : volume molaire du solvant à la température T et à la pression P ($V_m = \frac{RT}{P}$) en

L.mol⁻¹

V_L : volume du liquide en ml

ρ : densité du liquide en g.ml⁻¹

M : masse molaire en g.mol⁻¹

V : volume de la sphère en L

$V_{m,0}$: volume molaire normal 22,4 L

P : pression à laquelle a lieu le test en bar

T : température à laquelle a lieu le test en K

P_0 : pression normale 1,013 bar

T_0 : température normale 273,15 K

R : constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹

Avec une sphère de 5 litres, l'expression est simplifiée de la manière suivante :

$$\%vol_{\text{vapeur}} = 1,64 \cdot \frac{\rho V_L T}{MP} \quad \text{Equation (3)}$$

En dessous de la température d'ébullition du solvant, la quantité de solvant qui se vaporise est limitée par la pression de vapeur saturante à la température opératoire. Cette pression correspond à un volume de saturation $V_{L\text{sat}}$. Tant que $V_L < V_{L\text{sat}}$, la formule précédente s'applique. Dans le cas contraire le pourcentage de vapeur reste constant et vaut :

$$\%vol_{\text{vapeur}} = 1,64 \cdot \frac{\rho V_{L\text{sat}} T}{MP} \quad \text{Equation (4)}$$

ANNEXE 7 : Inflammation et explosion des solvants

Les valeurs de LIE et LSE des différents solvants, tirées de la bibliographie, ont été déterminées à 17 °C. Or juste avant l'explosion du solvant, la température au sein de la sphère de 20 litres est plus importante du fait de l'amorçage de l'expérience par des allumeurs chimiques. A partir de la pression générée par les deux inflammateurs de 5 kJ, on estime que la température atteinte dans la sphère est de l'ordre de 370 °C. En appliquant les relations de Zabetakis [1], il est possible d'estimer la LIE et la LSE des solvants à 370 °C (tableau A7-1).

$$LIE(T) = LIE(T_0) - (T - T_0) \frac{0,75}{\Delta H_c \text{ (kcal/mol)}} \quad \text{Equation (1)}$$

$$LSE(T) = LSE(T_0) - (T - T_0) \frac{0,75}{\Delta H_c \text{ (kcal/mol)}} \quad \text{Equation (2)}$$

Solvants	LIE (17 °C) mesurée	LIE (370 °C) calculée	LSE (17 °C) mesurée	LSE (370 °C) calculée
Acétone	2,2%	1,6%	14,1%	14,7%
Ethanol	2,8%	1,9%	15,4%	16,3%
Toluène	1,3%	1%	9%	9,3%
Ether diisopropylique	0,7%	0,4%	8,4%	8,7%

*Tableau A7-1 : Valeurs de LIE et LSE en % volumique corrigées à 370 °C
Sphère de 5 litres*

Les courbes de la pression maximale (P_m) en fonction du pourcentage du solvant permettent également de donner une estimation du domaine d'explosivité des différents solvants. Ces courbes (figures A7) ont été déterminées à l'aide de la sphère d'explosivité de 20 litres. On remarque que les valeurs de LIE sont plus faibles que celles prédites par le modèle de Zabetakis. Hormis l'éther diisopropylique, nous observons des explosions au-delà des LSE théoriques des solvants.

Les solvants comme l'éthanol et le toluène présentent à 17 °C un volume de saturation qui est en deçà du volume de la LSE. Ainsi lors de l'étape de vaporisation du solvant mentionné dans le protocole opératoire, une partie du solvant reste, a priori, sous forme liquide lorsqu'on dépasse le volume de saturation. Une fois les allumeurs activés, la température de 370 °C atteinte dans la sphère est supérieure aux températures d'ébullition des différents solvants. On peut penser qu'il y aura une vaporisation de l'excédent de liquide mais sera-t-elle suffisamment rapide par rapport au phénomène d'explosion ? Etant donné que l'excédent de liquide sera dans le fond de la sphère, aura-t-on une bonne homogénéité du mélange vapeur de solvant- air ?

Si l'excédent de liquide au-delà du volume de saturation ne se vaporise pas du fait de l'augmentation de la température, le titre volumique gazeux de solvant dans la sphère restera constant à partir de la saturation. Les courbes de pression et de vitesse de montée en pression du solvant devront présenter un palier. Si tel n'est pas le cas alors la vaporisation est complète.

Solvants	saturation (%) à 17 °C	T _{éb} (°C)
Acétone	21	56,1
Ethanol	4,8	78,5
Toluène	2,5	110,6
Ether diisopropylique	12,9	69

Tableau A7-2 : Limites de saturation et températures d'ébullition des solvants utilisés.

Aucune des courbes précédentes ne présente de palier significatif aussi bien sur la pression maximale que sur la vitesse de montée en pression. La vaporisation du solvant est donc complète. C'est uniquement la LSE qui limitera l'explosion.

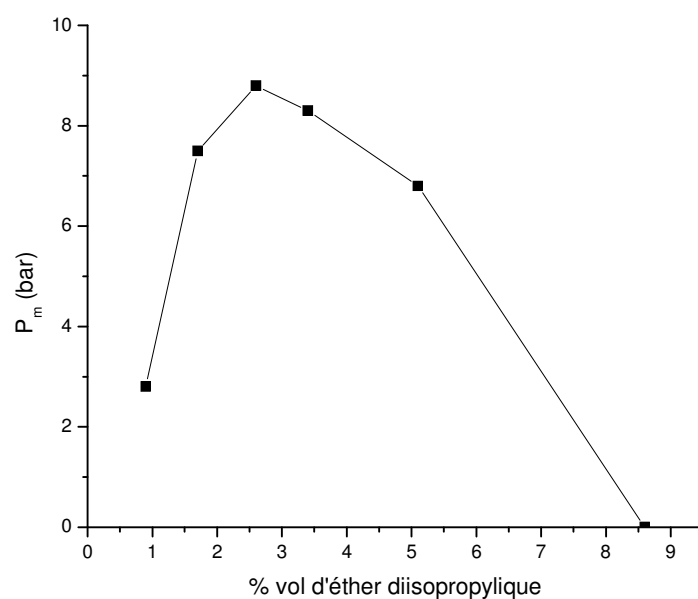


Figure A7-1a. Pression maximale de l'éther diisopropylique en fonction de la teneur en solvant.

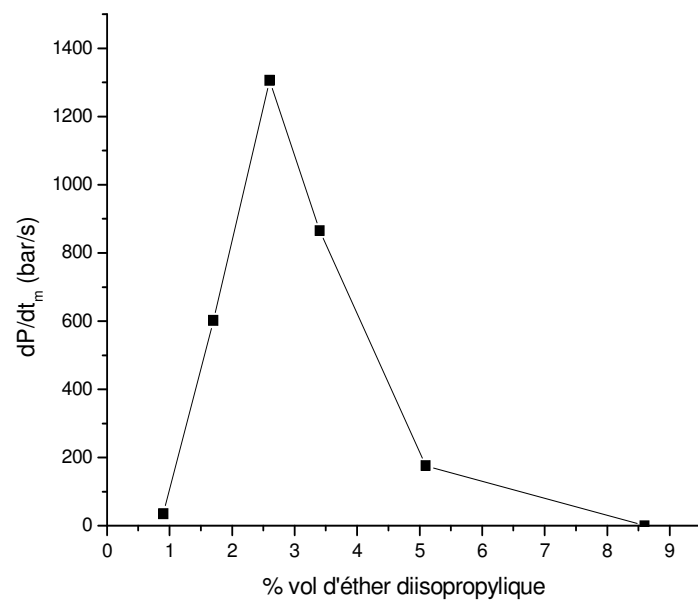


Figure A7-1b. Vitesse de montée en pression maximale de l'éther diisopropylique en fonction de la teneur en solvant.

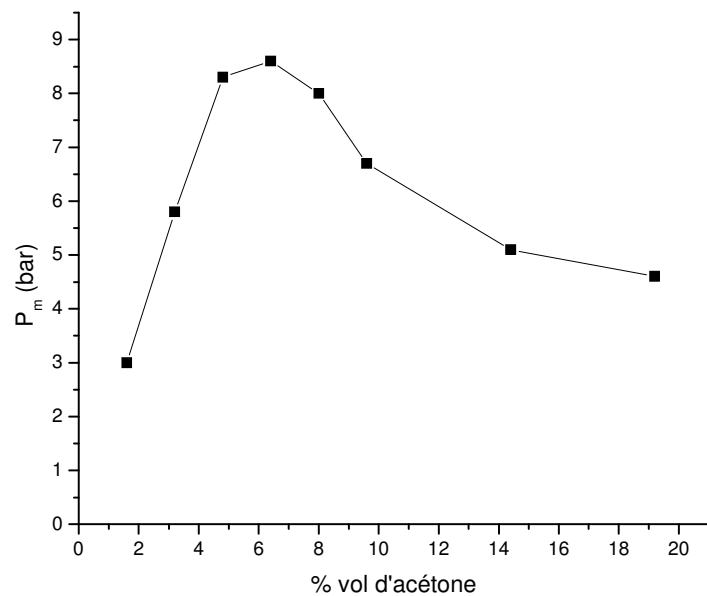


Figure A7-2a. Pression maximale de l'acétone en fonction de la teneur en solvant.

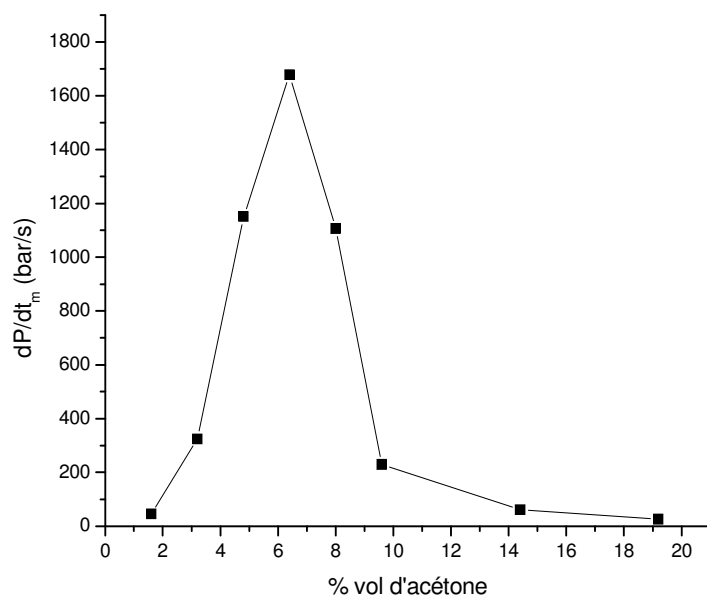


Figure A7-2b. Vitesse de montée en pression maximale de l'acétone en fonction de la teneur en solvant.

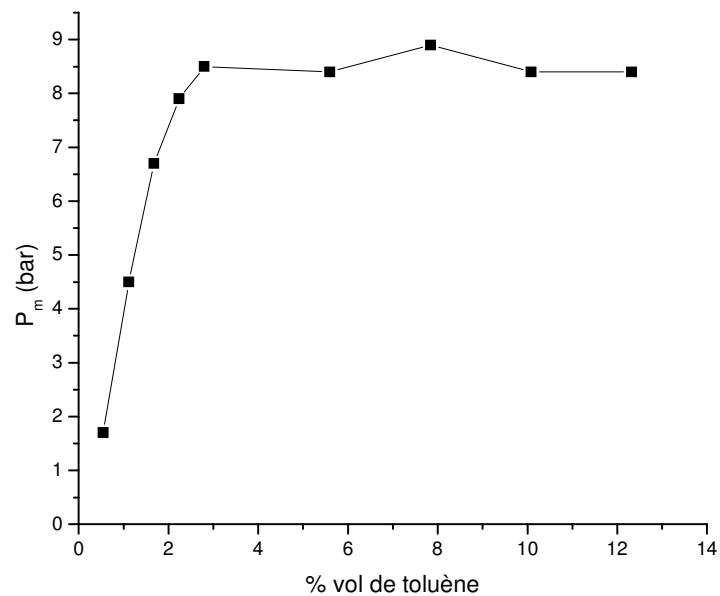


Figure A7-3a. Pression maximale du toluène en fonction de la teneur en solvant.

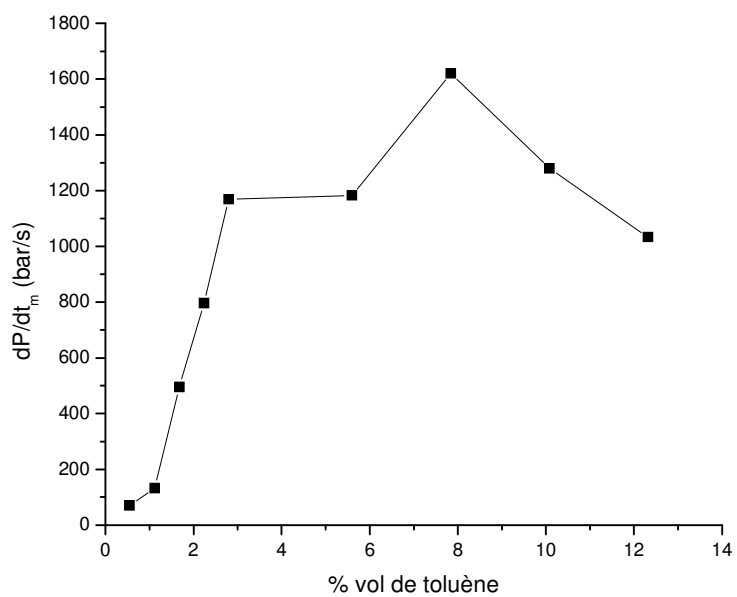


Figure A7-3b. Vitesse de montée en pression maximale du toluène en fonction de la teneur en solvant.

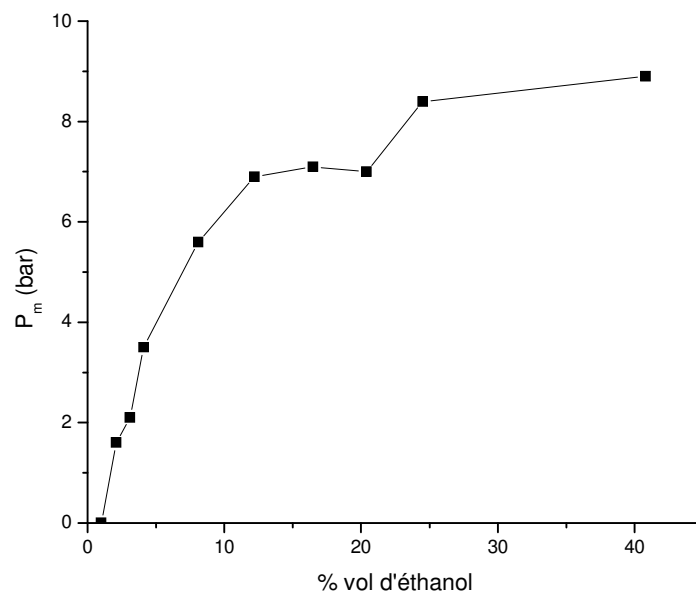


Figure A7-4a. Pression maximale de l'éthanol en fonction de la teneur en solvant.

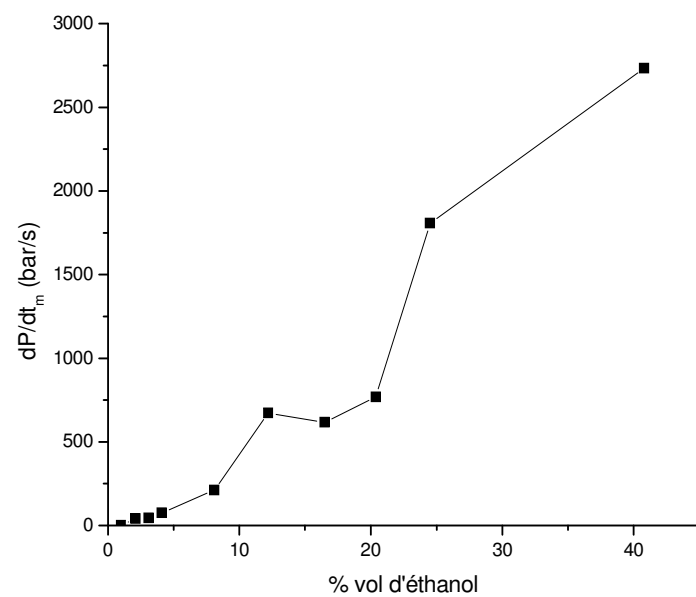


Figure A7-4b. Vitesse de montée en pression maximale de l'éthanol en fonction de la teneur en solvant.

ANNEXE 8 :
Influence de la
granulométrie sur
l'explosion des poudres
utilisées

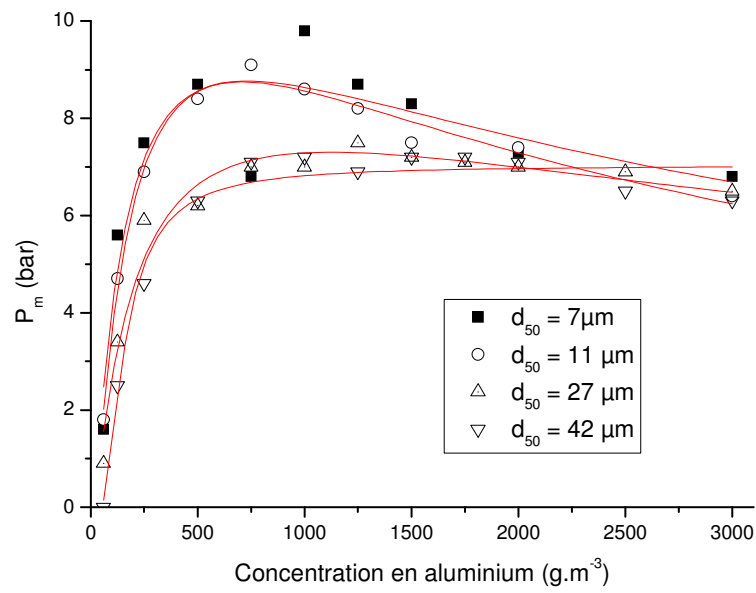


Figure 1a. Influence de la taille des particules sur P_m de l'aluminium (séché à 50 °C sous vide).

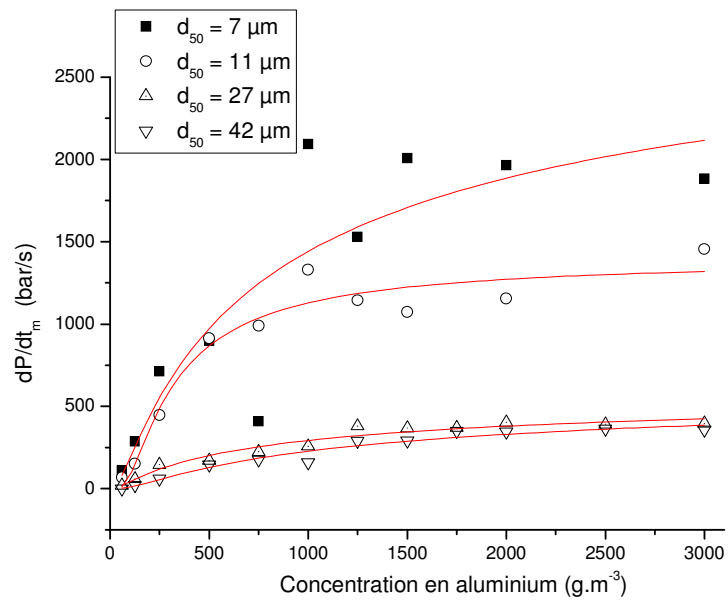


Figure 1b. Influence de la taille des particules sur P_m et dP/dt_m de l'aluminium (séché à 50 °C sous vide).

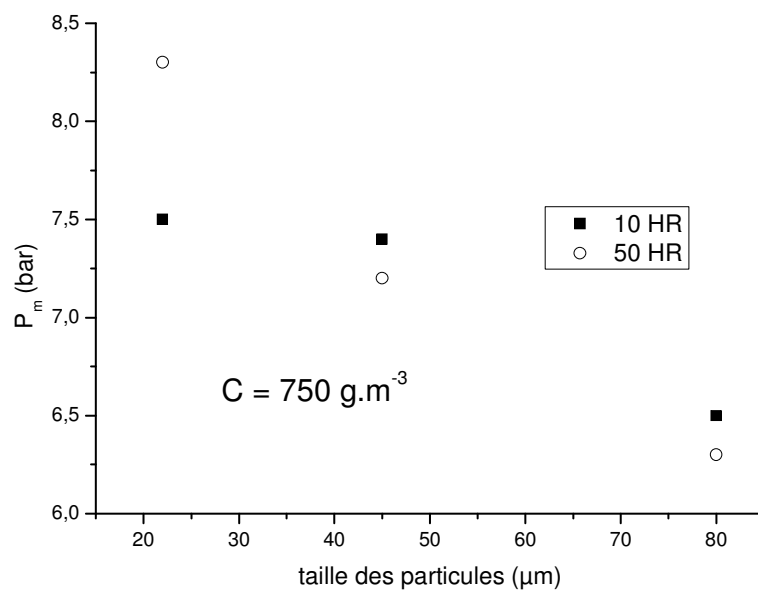


Figure 2a : Influence de la granulométrie sur P_m du sucre glace.

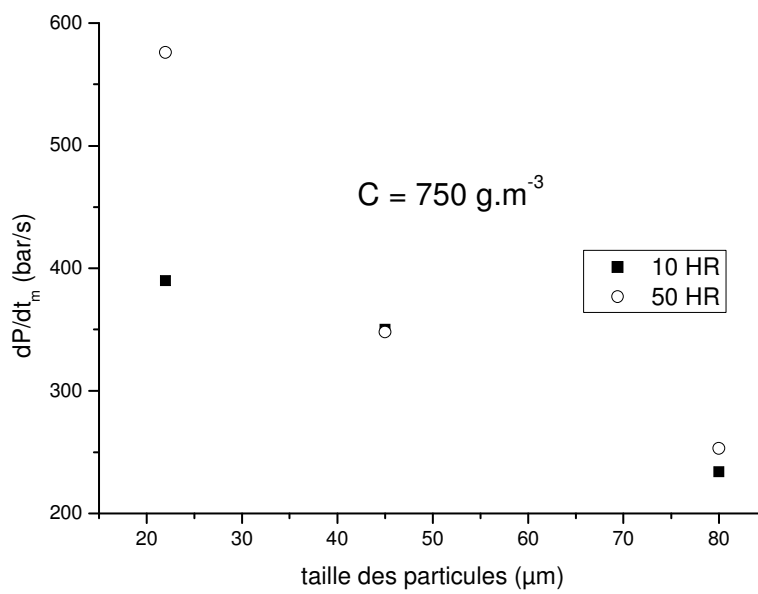


Figure 2b. Influence de la granulométrie sur dP/dt_m du sucre glace.

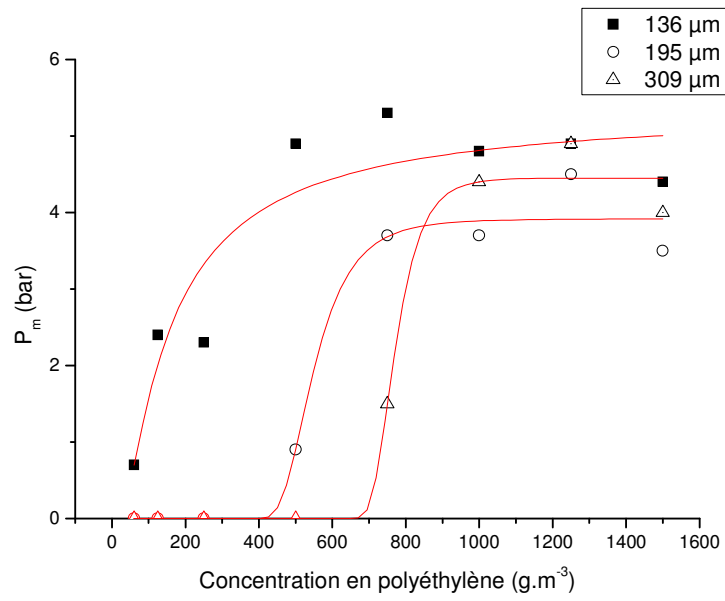


Figure 3a : Influence de la granulométrie sur P_m du polyéthylène (47 % HR).

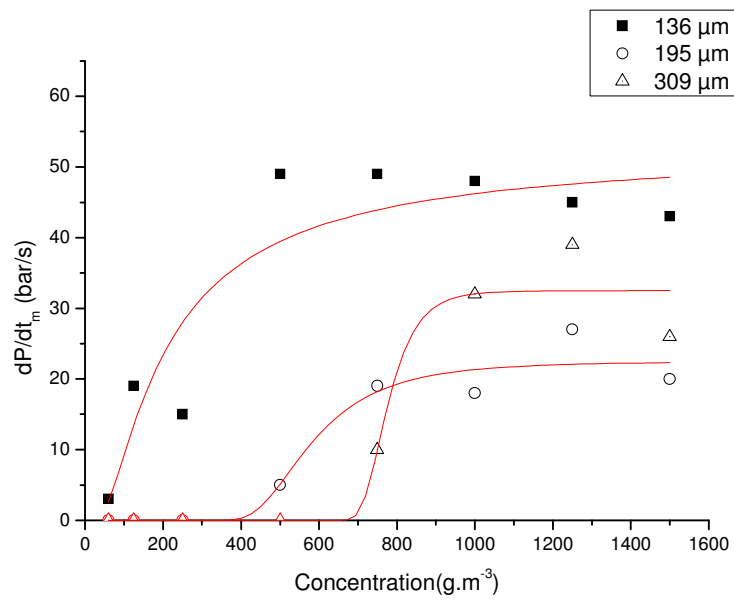


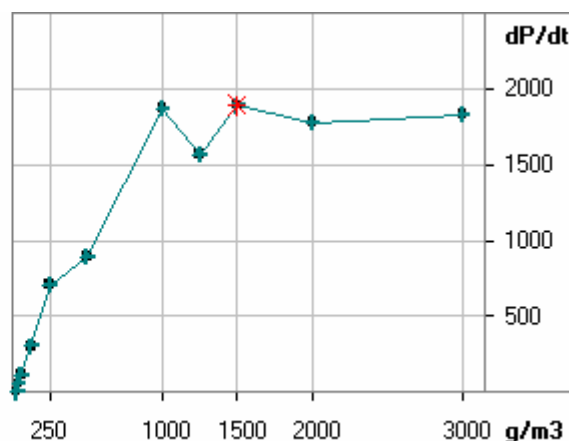
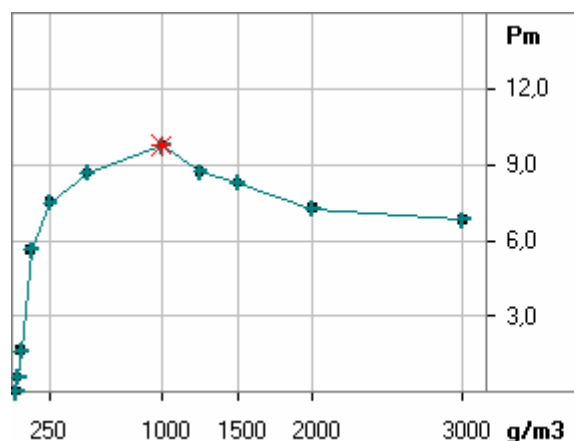
Figure 3b : Influence de la granulométrie sur dP/dt_m du polyéthylène (47 % HR).

ANNEXE 9: Résultats des explosions d'aluminium

Sample:

aluminium 15 μm séché ($d_{50} = 7\mu\text{m}$)

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 9,8 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 1893 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 514 \text{ m}^2\cdot\text{bar / s}$



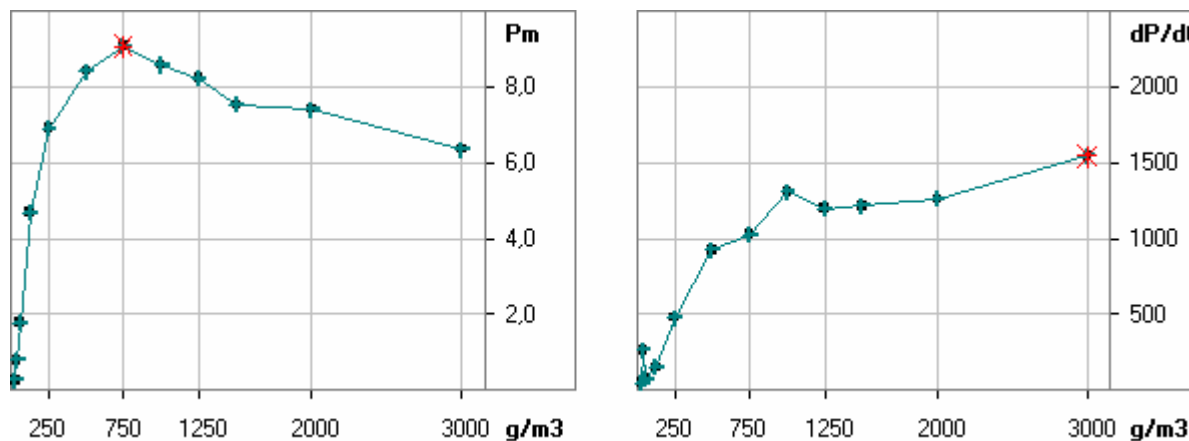
? / K060214a1.xyz

aluminium 15 μm séché

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 3	60	1,6	111	36	59
(1) 4	125	5,6	302	43	60
(1) 5	250	7,5	707	28	60
(1) 6	500	8,7	894	26	59
(-) 7	750	6,8	410	32	60
(1) 8	1000	9,8	1873	17	59
(1) 9	1250	8,7	1568	20	60
(1) 10	1500	8,3	1893	14	60
(1) 11	2000	7,3	1778	16	59
(1) 12	3000	6,8	1832	14	59
(1) 13	30	,0	0	50	59
(1) 14	40	,6	56	60	60

Sample: **aluminium séché 25 μm ($d_{50} = 11\mu\text{m}$)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 9,1 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 1546 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 420 \text{ m}\cdot\text{bar / s}$



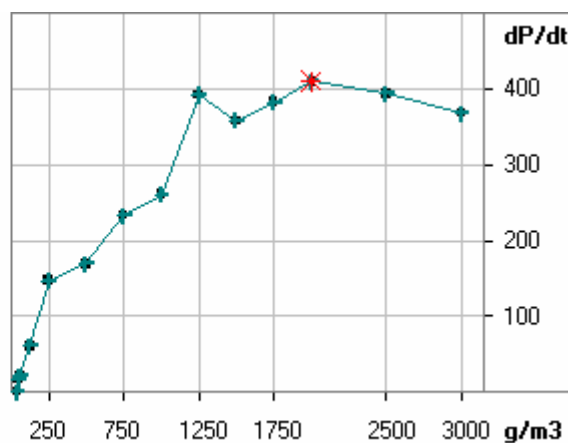
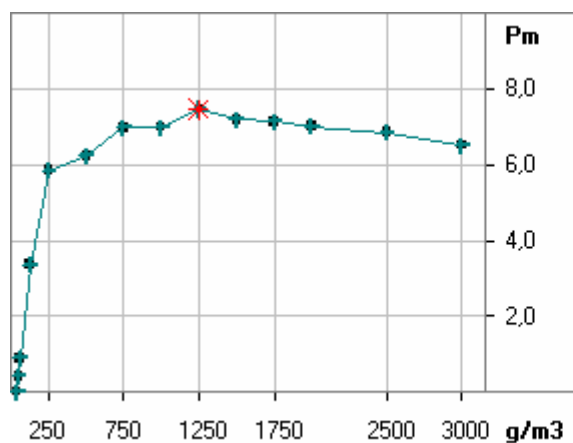
? / K060131a.xyz /
aluminium séché 25 μm

(series) Test	Conc. [g/m³]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 7	60	1,8	71	56	59
(1) 8	125	4,7	148	67	60
(1) 9	250	6,9	477	36	59
(1) 11	500	8,4	924	23	60
(1) 12	750	9,1	1026	24	60
(-) 13	1000	,0	0	0	-44?
(-) 15	1000	9,1	1871	17	59
(1) 16	1250	8,2	1196	20	60
(1) 17	1500	7,5	1213	21	60
(1) 18	2000	7,4	1260	19	60
(1) 20	1000	8,6	1309	18	59
(1) 21	3000	6,4	1546	16	60
(1) 22	30	,3	47	55	60
(1) 23	40	,8	261	72	59

Sample: **aluminium 50 μm séché ($d_{50} = 27\mu\text{m}$)**

Explosion Indices

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,5 \text{ bar}$
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 410 \text{ bar / s}$
Product specific constant: $K_{\text{max}} = 111 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



? / K060111a.xyz /
aluminium 50 μm séché

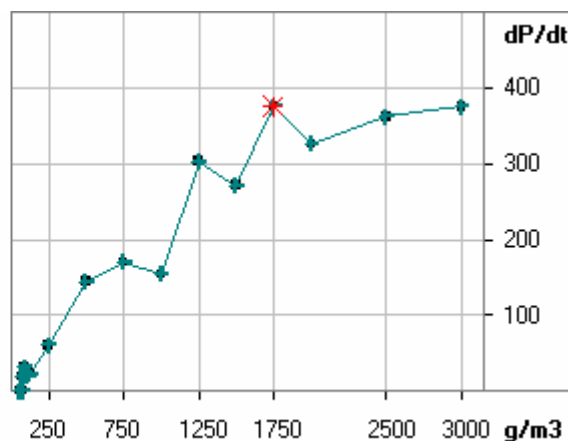
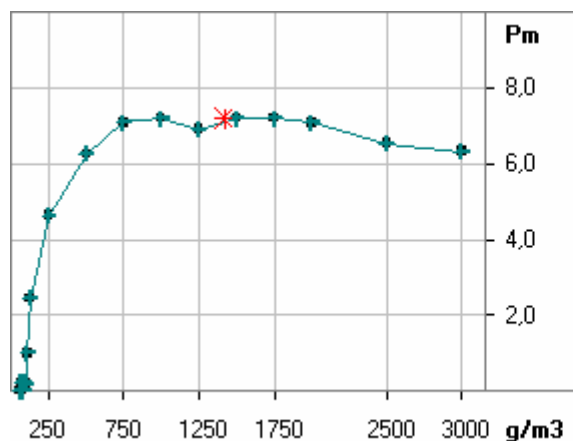
(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 11	60	,9	21	120	60
(1) 12	125	3,4	60	134	60
(1) 13	250	5,9	147	88	59
(1) 14	500	6,2	169	73	59
(1) 16	750	7,0	233	63	60
(1) 17	1000	7,0	261	54	60
(1) 18	1250	7,5	392	42	60
(1) 19	1500	7,2	358	45	60
(1) 20	1750	7,1	382	37	59
(1) 21	2000	7,0	410	41	60
(1) 22	2500	6,9	394	40	60
(1) 23	3000	6,5	368	37	60
(1) 24	50	,4	16	126	59
(1) 25	40	,0	0	63	59

Sample:

aluminium 125 μm séché ($d_{50} = 42\mu\text{m}$)

Explosion Indices

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,2 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 376 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 102 \text{ m}\cdot\text{bar / s}$



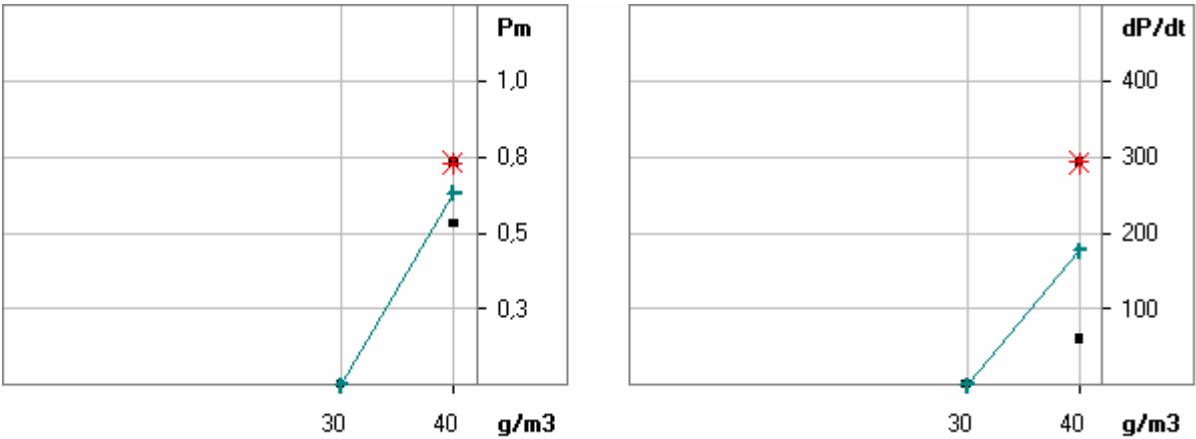
? / K060112a.xyz

aluminium 125 μm séché

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 3	60	,0	0	41	60
(1) 4	125	2,5	22	209	60
(1) 5	250	4,6	60	138	59
(1) 6	500	6,3	144	93	60
(1) 7	750	7,1	170	72	59
(1) 8	1000	7,2	154	69	60
(1) 9	1250	6,9	303	46	60
(1) 10	1500	7,2	271	53	60
(1) 11	1750	7,2	376	43	60
(1) 12	2000	7,1	326	39	59
(1) 13	2500	6,5	362	39	60
(1) 14	3000	6,3	375	39	60
(1) 18	70	,2	19	93	59
(1) 19	80	,0	0	121	60
(1) 20	80	,0	0	125	59
(1) 21	90	,2	32	111	60
(1) 22	100	,2	20	128	59
(1) 23	110	1,0	19	137	59

Sample:

alu CME HR ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$)



commentaires : Influence de l'humidité relative sur la CME de l'aluminium

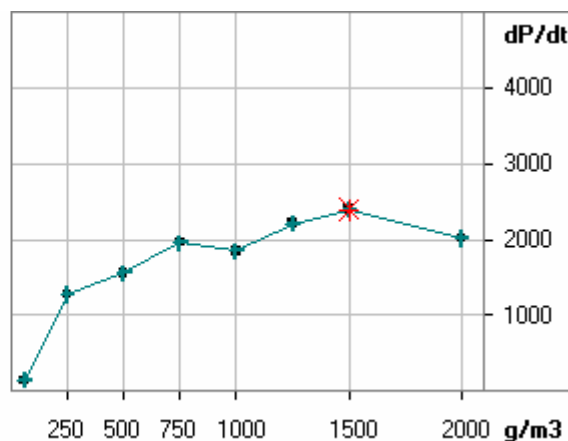
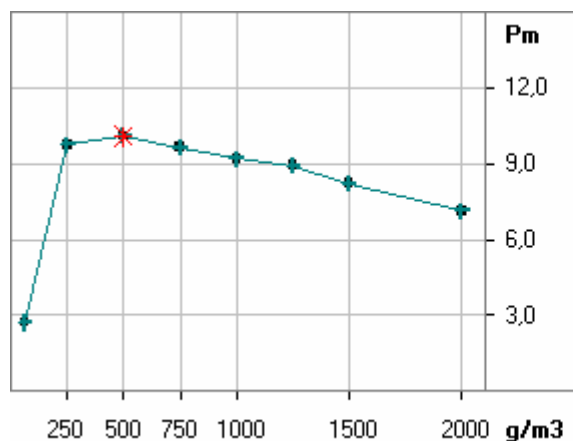
? / K070104a.xyz

alu CME HR

(series)	Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]	
(1)	1	30	,0	0	45	59	45 %HR
(1)	2	40	,7	60	75	59	45 %HR
(-)	3	30	,0	0	0	58	89 HR
(1)	4	40	,5	293	55	59	89 % HR
(1)	5	30	,0	0	62	59	89 % HR

Sample: **aluminium 10 %HR** ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$)

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 10,1 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 2395 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 650 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: produit stocké à 10 %HR pendant plus de 2 heures

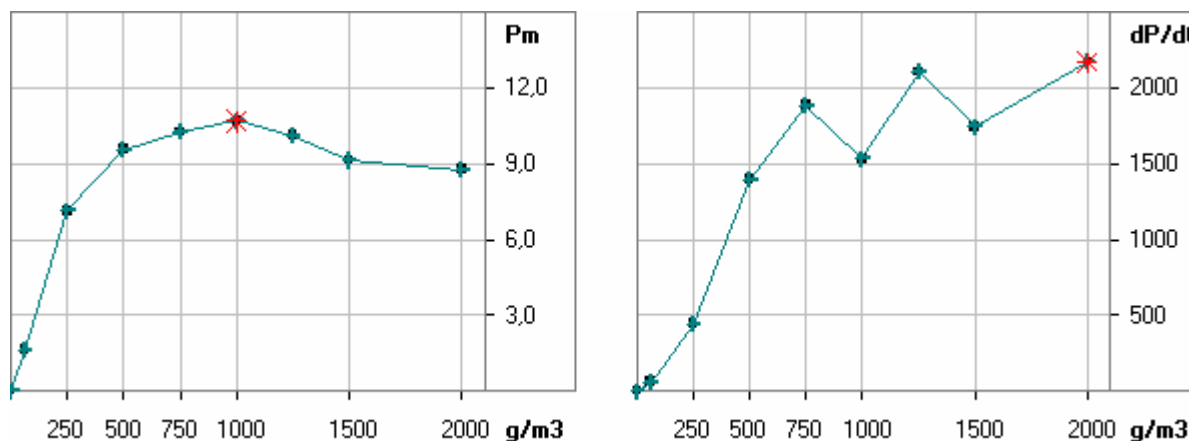
? / K060707a.xyz

aluminium 10 %HR

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 3	60	2,7	138	45	59
(1) 4	250	9,8	1274	51	60
(1) 5	500	10,1	1553	24	60
(1) 6	750	9,6	1959	17	60
(1) 7	1000	9,2	1843	19	60
(1) 8	1250	8,9	2213	16	60
(1) 9	1500	8,2	2395	15	60
(1) 10	2000	7,1	2015	15	60

Sample: **aluminium 60 % HR ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 10,7 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 2174 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 590 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



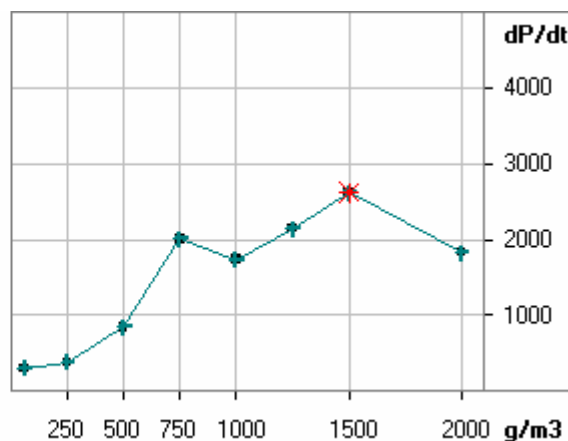
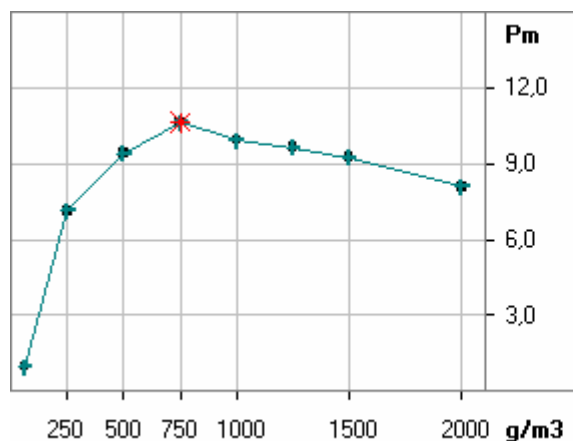
comments: produit stocké à 60 % HR pendant plus de 2 heures

? / K050125A.XYZ
aluminium 60 % HR

(series) Test	Conc. [g/m ³]	P_m [bar]	dP/dt [bar/s]	t_l [ms]	$t_v \text{ eff}$ [ms]
(1) 4	60	1,6	60	72	59
(1) 5	750	10,3	1885	21	60
(1) 6	1500	9,1?	1742	20	60
(1) 8	500	9,6	1397	23	59
(1) 9	1000	10,7	1530	26	59
(1) 10	0	,0	0	46	59
(1) 11	250	7,1	441	37	59
(1) 12	1250	10,1	2107	17	74?
(1) 16	2000	8,8	2174	18	60

Sample: **aluminium 15µm- 76% HR**

Max. explosion pressure: P_{max} = **10,6** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **2621** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **711** m·bar / s



comments: produit stocké pendant plus de 2 heures à 76 % HR

? / K050127A.XYZ

aluminium 15µm- 76% HR

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 2	60	1,0	299	64	60
(1) 3	750	10,6	2005	18	59
(1) 4	1500	9,2	2621	15	60
(1) 6	500	9,4?	845	31	59
(1) 7	1000	9,9?	1731	21	75?
(1) 9	250	7,1?	378	48	74?
(1) 10	1250	9,6?	2144	17	59
(1) 12	2000	8,1?	1827	36	59

Sample: **Aluminium C = 250 g/m³ ; d₅₀ = 7 µm en atmosphère humide**

Max. explosion pressure: P_{max} = **7,7** bar
 Max. rate of pressure rise: (dP/dt)_{max} = **888** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **241** m³·bar / s

comments: Trefroid= 15 °C ;humidité = 35 %HR
 aluminium séché sous vide à 50 °C

? / K060228a.xyz

Aluminium C = 250 g/m³ ; d₅₀ = 7 µm en atmosphère humide

(series) Test	Conc. [g/m ³]	P _m [bar]	dP/dt [bar/s]	t _l [ms]	tv eff [ms]	
(1) 3	250	7,7	888	28	60	0.05 ml eau 0.33% vo
(1) 4	250	7,4	687	26	60	+0.1 ml eau 0.66 % v
(1) 5	250	7,4	806	28	60	sec soit 0 % vol
(1) 6	250	7,2	532	34	59	+0.15 ml eau 1% vol
(1) 7	250	6,8	560	33	59	+0.2ml eau 1.33% vol
(1) 8	250	7,1	648	28	60	+0.25ml eau 1.66%
(1) 9	250	6,4	459	35	60	+0.3 ml eau 2 %vol
(1) 11	250	6,5	392	42	60	1ml eau 3.3 %

Sample: **Aluminium C = 500 g/m³ ; d₅₀ = 7 µm en atmosphère humide**

Max. explosion pressure: Pmax = **10,3** bar
 Max. rate of pressure rise: (dP/dt)max = **2234** bar / s
 Product specific constant: Kmax = **606** m·bar / s

? / K060315a.xyz / 22-sept-06

Aluminium C = 500 g/m³ ; d₅₀ = 7 µm en atmosphère humide

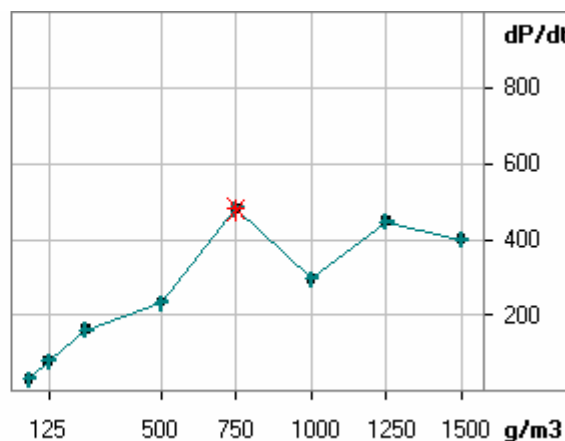
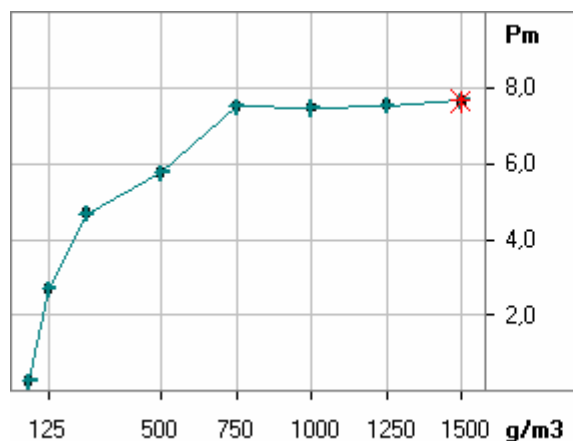
(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
------------------	-----------------	-------------	------------------	------------	----------------

(1)	3	500	10,3	2234	19	59	+0.05 ml eau
(1)	4	500	9,6	1381	22	60	sec
(1)	5	500	9,0	1040	24	59	+0.1ml
(1)	7	500	9,4	1263	22	59	+0.15 ml eau
(1)	8	500	9,0	1328	21	59	+0.25ml eau
(1)	9	500	9,0	1165	23	60	1 ml eau

ANNEXE 10 : Résultats des explosions du sucre glace

Sample: **sucre erstein n°4 : dépoussièrage ($d_{50} = 52 \mu\text{m}$)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,7 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 481 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 131 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50 °C – 28,5 %HR

? / K040330A.XYZ

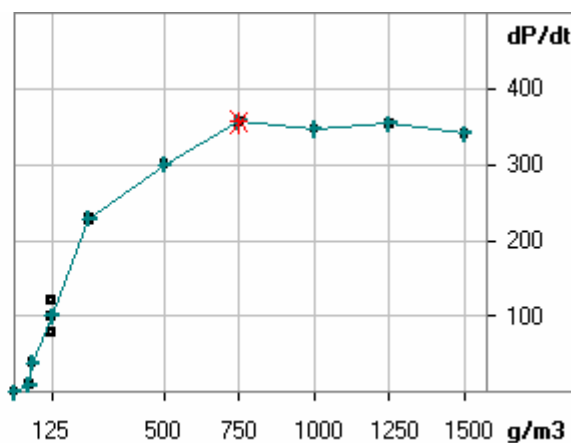
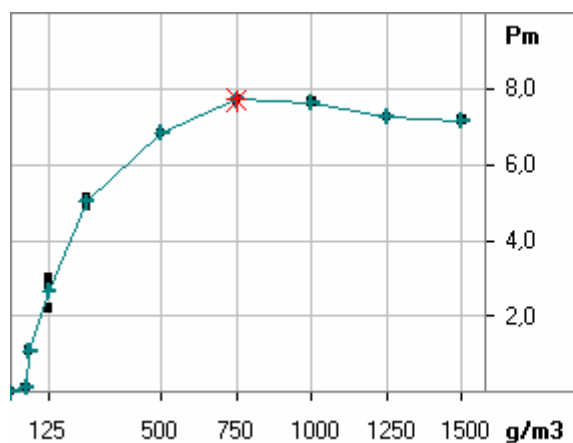
sucre erstein n°4 : dépoussièrage ($d_{50} = 52 \mu\text{m}$)

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 3	60	,3	30	69	60
(1) 4	125	2,7	79	83	59
(1) 5	250	4,7	162	65	60
(1) 6	500	5,8	233	63	60
(1) 7	750	7,5?	481	53	60
(1) 8	1000	7,5?	296	71	60
(1) 9	1250	7,5?	447	48	60
(1) 10	1500	7,7?	400	49	60

Sample: **sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$) séché.**

Explosion Indices

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,7 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 357 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 97 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



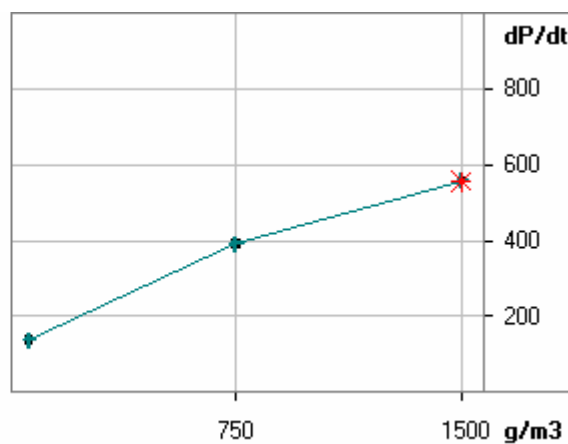
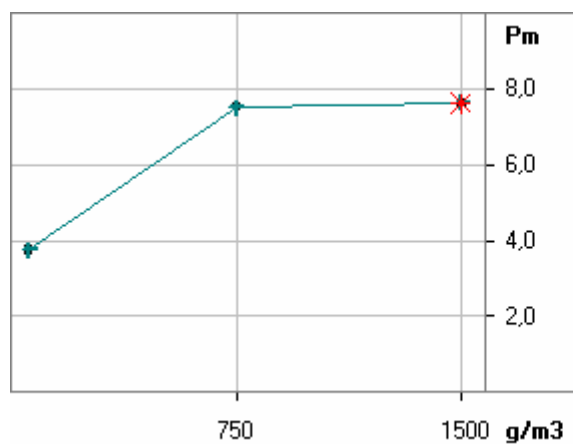
? / K060904a4.xyz

sucre glace ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$) séché

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 9	60	1,1	38	76	59
(1) 21	125	3,0	100	78	60
(1) 22	250	5,2	227	60	59
(1) 23	500	6,8	300	60	59
(-) 24	750	,0	0	0	60
(1) 25	750	7,7	357	47	59
(1) 26	1000	7,7	347	52	60
(1) 27	1250	7,3	354	51	60
(1) 28	1500	7,2	341	56	60
(1) 29	125	2,8	121	51	60
(1) 30	125	2,2	78	61	60
(1) 31	250	4,9	230	49	60
(1) 42	50	,1	9	87	60

Sample: **sucre erstein ($d_{50} = 22\mu\text{m}$; 10%HR)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,6 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 557 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 151 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: le produit pendant plus de 2 heures à 10 % HR

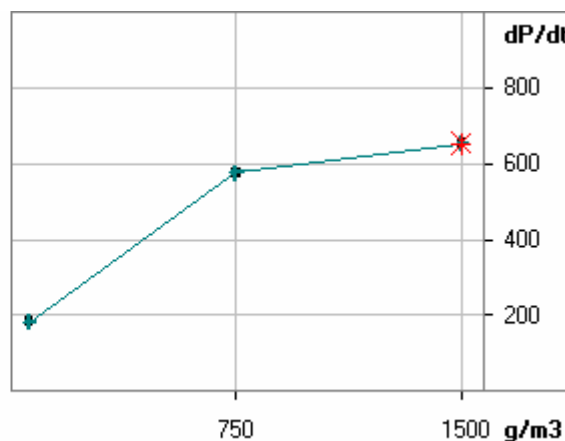
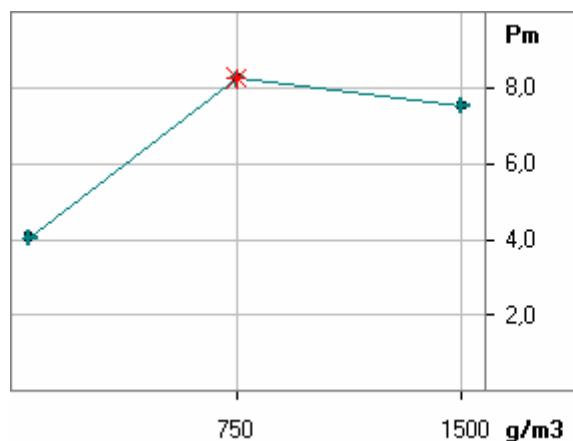
? / K040421A.XYZ

sucre erstein ($d_{50} = 22\mu\text{m}$; 10%HR)

(series)	Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1)	1	60	3,7	137	50	60
(1)	2	750	7,5?	390	56	60
(1)	3	1500	7,6	557	40	60

Sample: **sucre erstein ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$; 50%HR)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 8,3 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 654 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 178 \text{ m} \cdot \text{bar} / \text{s}$



comments: le produit pendant plus de 2 heures à 50 % HR

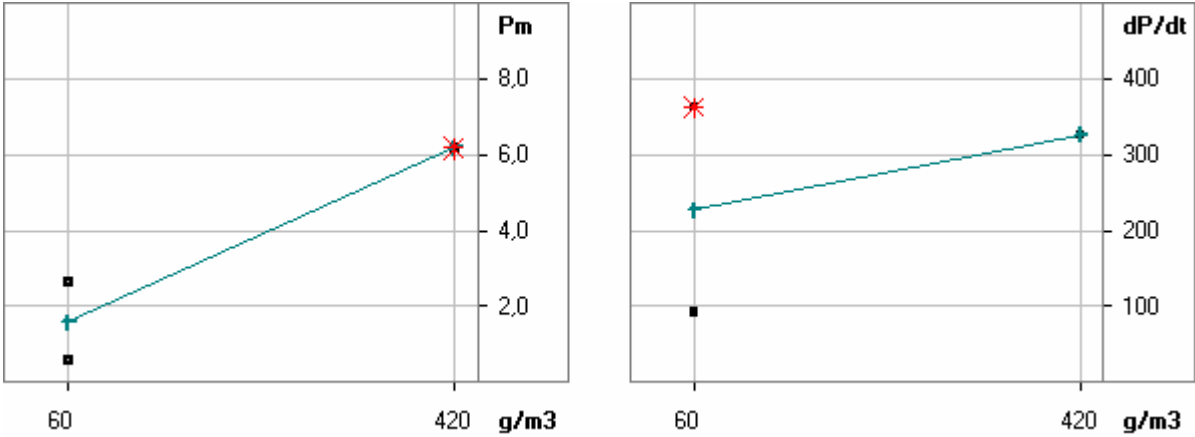
? / K040422A.XYZ

sucre erstein ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$; 50%HR)

(series)	Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1)	1	60	4,1	182	42	60
(1)	2	750	8,3	576	37	60
(1)	3	1500	7,5	654	37	59

Sample: **sucrerstein ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$; 75%HR)**

Max. explosion pressure: P_{max} = **6,2 bar**
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}}$ = **363 bar / s**
Product specific constant: K_{max} = **99 m·bar / s**



comments:

? / K040510A.XYZ / 22-sept-06
sucrerstein ($d_{50} = 22 \mu\text{m}$; 75 %HR)

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	60	2,6	91	64	60
(1) 3	60	,6	363	58	59
(1) 4	420	6,2	326	53	59

Sample: **sucre erstein ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$; 10%HR)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,4 \text{ bar}$
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 350 \text{ bar / s}$
Product specific constant: $K_{\text{max}} = 95 \text{ m}\cdot\text{bar / s}$

comments: produit stocké à 10 % HR

? / K040421B.XYZ

sucre erstein ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$; 10%HR)

(series) Test	Conc. [g/m ³]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 1	750	7,4	350	59	60
(-) 2	750	4,1?	177	98	59

Sample: **sucre erstein ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$; 50%HR)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,8 \text{ bar}$
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 430 \text{ bar / s}$
Product specific constant: $K_{\text{max}} = 117 \text{ m}\cdot\text{bar / s}$

comments: produit stocké à 50 % HR

? / K040422B.XYZ / 22-sept-06

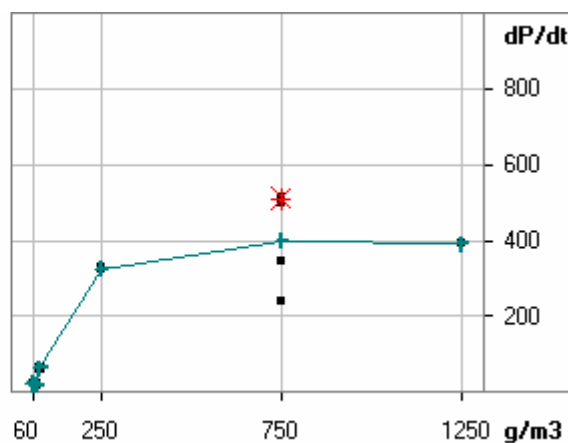
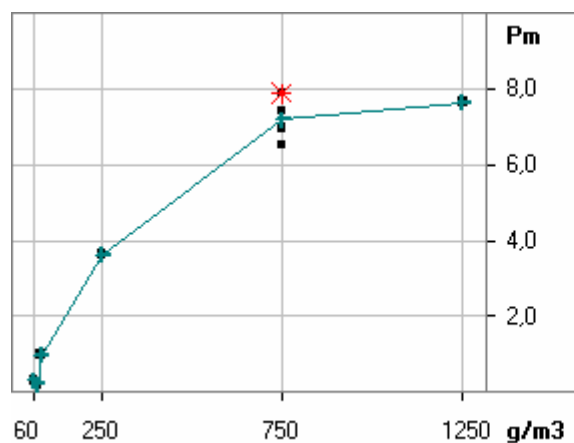
sucre erstein ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$; 50%HR)

(series) Test	Conc. [g/m ³]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 1	750	7,8	430	52	60
(1) 2	750	6,6	266	57	65

Sample: **sucrerstein ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$; 30%HR)**

Explosion Indices

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,9 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 510 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 138 \text{ m}\cdot\text{bar / s}$



? / K040414A.XYZ

sucrerstein ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$; 30%HR)

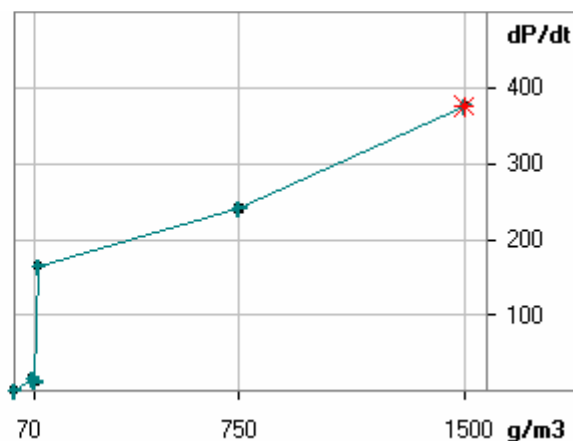
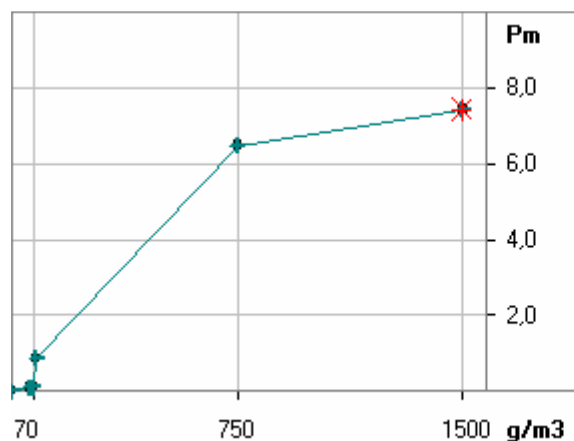
(series) Test	Conc. [g/m ³]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 3	750	6,5	238	78	60
(1) 5	250	3,6	325	46	60
(1) 6	1250	7,7?	392	60	60
(1) 7	750	7,4?	500	52	60
(1) 10	750	7,0?	344	77	60
(1) 11	750	7,9?	510	47	60
(1) 12	60	,3	22	76	59
(1) 13	70	,2	18	144	59
(1) 14	80	1,0	62	89	59

10%HR)

Sample: sucre erstein ($d_{50} = 80 \mu\text{m}$;

Explosion Indices

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,4 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 376 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 102 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



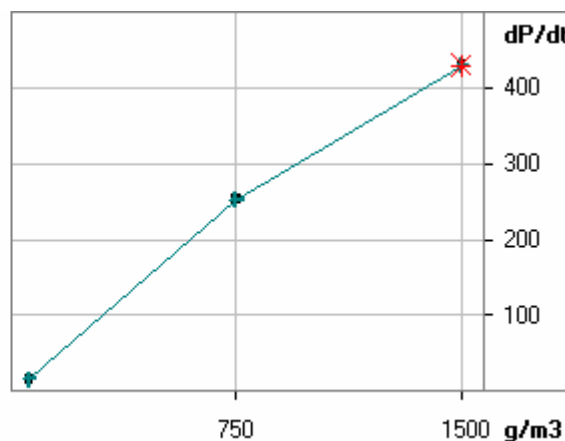
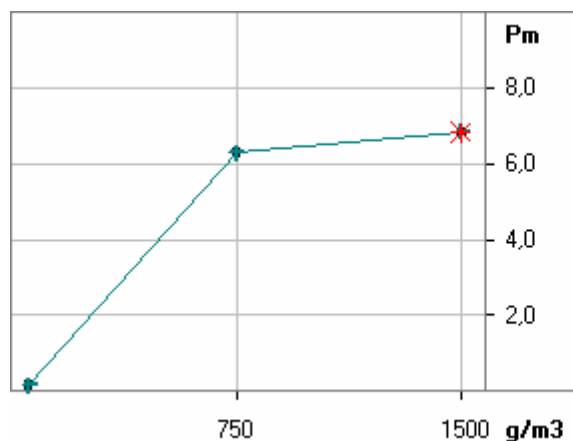
? / K040421C.XYZ

sucre erstein ($d_{50} = 80 \mu\text{m}$; 10%HR)

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 1	0	,0	0	0	60
(1) 2	0	,0	0	0	61
(1) 3	60	,1	16	71	60
(1) 4	750	6,5?	240	93	60
(1) 5	1500	7,4?	376	47	60
(1) 6	80	,9	164	81	60
(1) 7	70	,1	12	118	59

Sample: **sucre erstein ($d_{50} = 80 \mu\text{m}$; 50%HR)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 6,8 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 430 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 117 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: stocké à 50 % HR

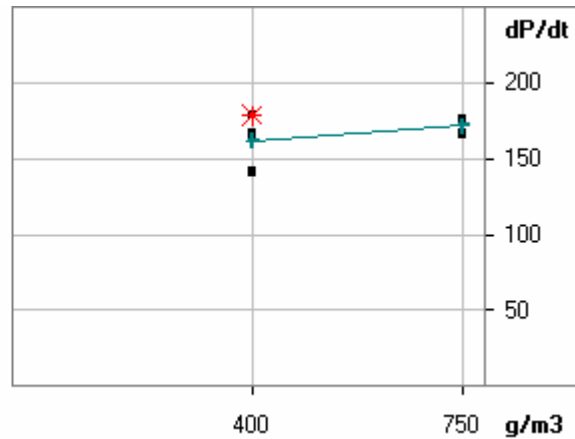
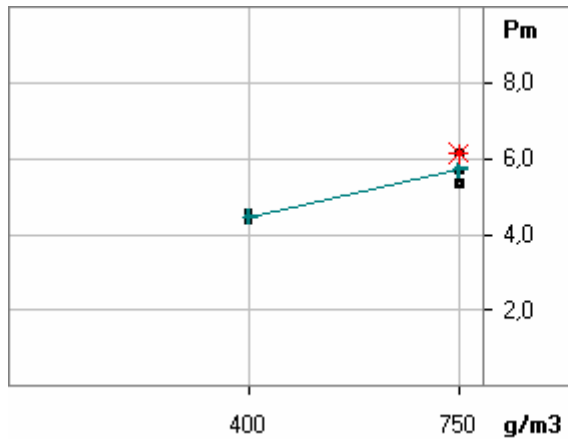
? / K040422C.XYZ

sucre erstein ($d_{50} = 80 \mu\text{m}$; 50%HR)

(series)	Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1)	4	60	,2	15	86	59
(1)	5	750	6,3	253	79	59
(1)	6	1500	6,8?	430	54	60

Sample: **sucre erstein ($d_{50} = 25 \mu\text{m}$) en atmosphère humide**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 6,2 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 179 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 49 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: produit séché sous vide à 50 °C

? / K050509B.XYZ

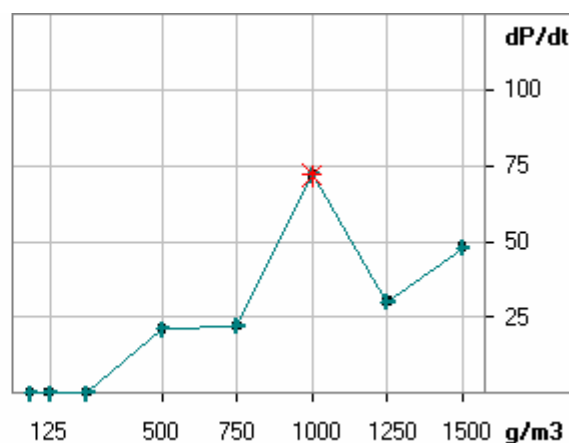
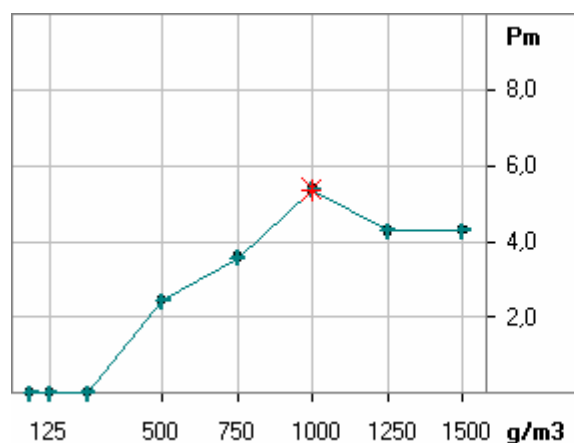
sucre erstein ($d_{50} = 25 \mu\text{m}$) en atmosphère humide

(series)	Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]	
(1)	2	400	4,4	179	74	59	séché
(1)	3	400	4,5	166	73	59	séché + 0,1 mL eau
(1)	4	400	4,5	141	73	59	séché + 0.23 mL eau
(1)	5	750	5,3	166	103	60	séché
(1)	6	750	6,2	174	75	59	séché + 0,1 mL eau
(1)	7	750	5,7	176	74	60	séché + 0,23 mL eau

ANNEXE 11: Résultats des explosions de polyéthylène

Sample: **PE brut BP ($d_{50} = 160 \mu\text{m}$)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 5,4 \text{ bar}$
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 72 \text{ bar / s}$
Product specific constant: $K_{\text{max}} = 20 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50 °C – 30 %HR

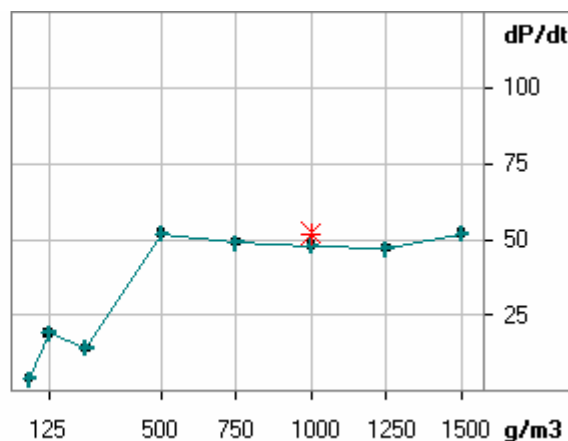
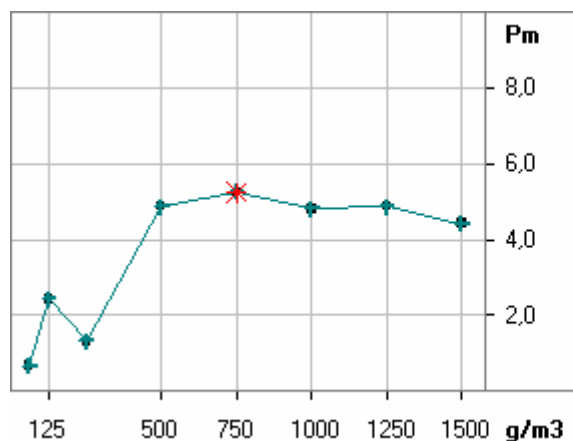
? / K040311A.XYZ

PE brut BP

(series) Test	Conc. [g/m3]	P_{m} [bar]	dP/dt [bar/s]	t_1 [ms]	$t_{\text{v eff}}$ [ms]
(1) 1	60	,0	0	29	59
(1) 2	125	,0	0	31	59
(1) 3	250	,0	0	95	59
(1) 4	500	2,4	21	286	59
(1) 5	750	3,6	22	223	59
(1) 6	1000	5,4	72	131	70
(1) 7	1250	4,3	30	226	63
(1) 8	1500	4,3	48	119	59

Sample: **PE 140-180** ($d_{50} = 136 \mu\text{m}$)

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 5,3 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 52 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 14 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50 °C – 30 %HR

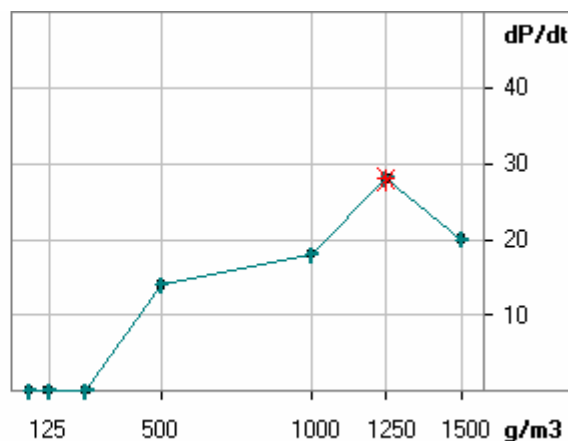
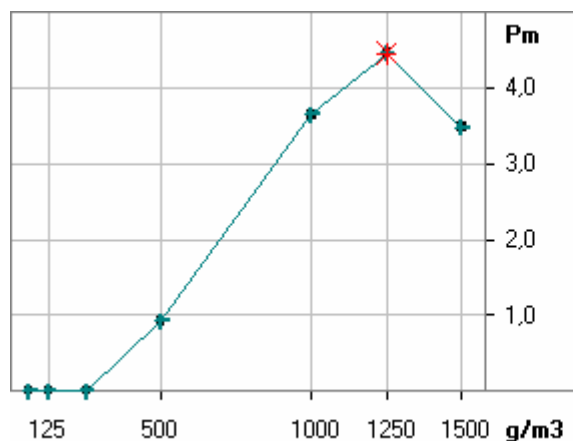
? / K040825a1.xyz

PE 140-180 ($d_{50} = 136 \mu\text{m}$)

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(-) 1	60	,8	7	218	60
(-) 2	125	,0	0	49	60
(-) 3	250	,8	13	173	59
(1) 4	500	4,9	52	170	60
(1) 5	750	5,3	49	174	59
(1) 6	1000	4,8	48	114	59
(1) 7	1250	4,9	47	144	59
(1) 8	1500	4,4	52	144	60
(1) 9	60	,7	4	470	59
(1) 10	125	2,4	19	271	59
(-) 11	250	,0	0	0	59
(1) 12	250	1,3	14	171	60

Sample: **PE 180-250** ($d_{50} = 195 \mu\text{m}$)

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 4,5 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 28 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 8 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50 °C – 47 %HR

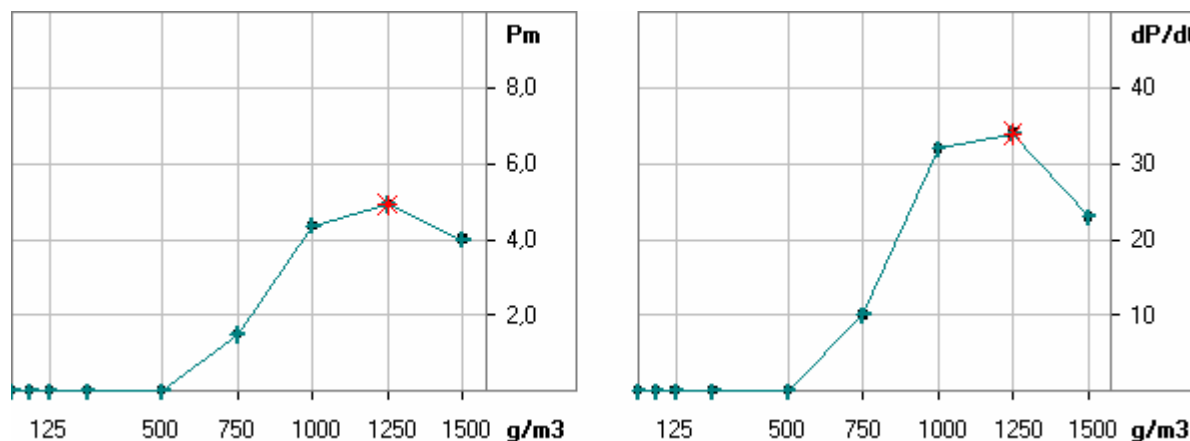
? / K040628A.XYZ

PE 180-250 ($d_{50} = 195 \mu\text{m}$)

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 1	60	,0	0	66	59
(1) 2	125	,0	0	31	60
(1) 12	250	,0	0	31	59
(1) 13	500	,9	14	185	59
(-) 14	750	3,7	19	252	59
(1) 15	1000	3,7	18	355	59
(1) 16	1250	4,5	28	243	60
(1) 17	1500	3,5	20	260	59

Sample: **PE 250-315 ($d_{50} = 309 \mu\text{m}$)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 4,9 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 34 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 9 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



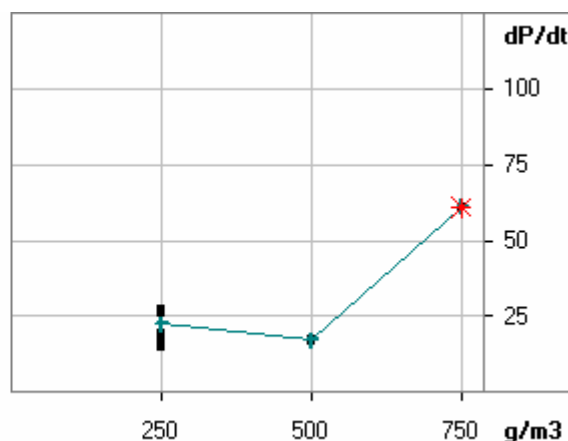
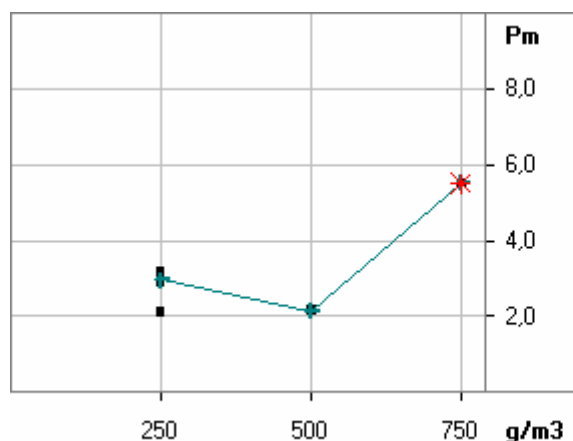
comments: séché sous vide à 50 °C – 47 %HR

K040622A.XYZ **PE 250-315 ($d_{50} = 309 \mu\text{m}$)**

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 1	0	,0	0	0	60
(-) 7	60	1,3?	308?	22	59
(1) 8	125	,0	0	28	60
(1) 9	250	,0	0	40	60
(1) 10	60	,0	0	25	59
(1) 11	500	,0	0	21	59
(1) 12	1000	4,4	32	221	59
(1) 13	750	1,5	10	525	60
(1) 14	1500	4,0	23	233	59
(-) 15	1250	,0	0	0	59
(1) 16	1250	4,9	34	187	59
(-) 22	750	3,7	19	252	59

Sample: **PE ($d_{50} = 136 \mu\text{m}$; $C = 250 \text{ g/m}^3$) en atmosphère humide**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 5,5 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 61 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 17 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50 °C – 35 %HR

? / K051202A.XYZ

PE humidité 140-180 μm

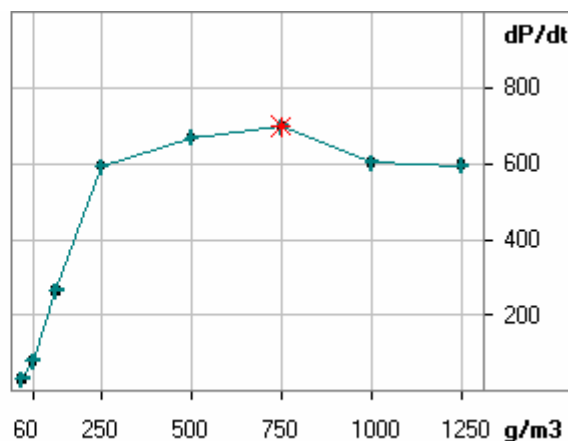
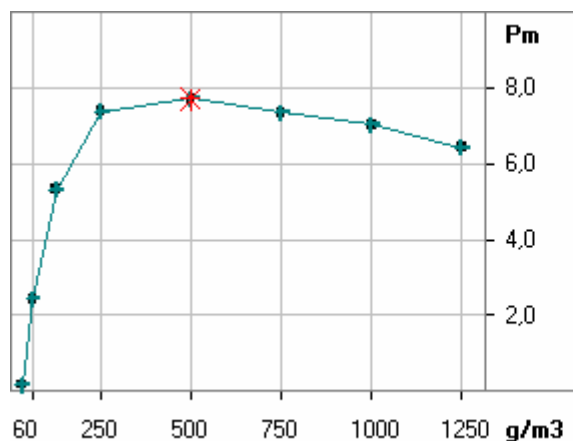
(series) Test	Conc. [g/m ³]	P _m [bar]	dP/dt [bar/s]	t _l [ms]	tv eff [ms]
(1) 4	250	3,2	26	212	60
(-) 5	250	4,5	45	176	60
(1) 7	250	3,2	27	294	59
(1) 8	250	3,2	26	221	59
(1) 9	250	2,9	19	263	59
(1) 10	250	2,9	15	334	60
(1) 11	250	3,2	26	213	60

seché à 50 °C
 +0.1 ml d'eau
 + 0.1 ml d'eau (2)
 +0.2 ml d'eau
 +0.3 ml d'eau
 +0.2 ml eau (2)
 + 1 mL d'eau

ANNEXE 12 : Résultats des explosions de caprolactame

Sample: **caprolactame** (d estimé à 20 µm)

Max. explosion pressure: P_{max} = **7,7** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **699** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **190** m·bar / s



comments: séché à température douce car ce produit présente un point de fusion assez bas
 $T_{ref} = 15\text{ °C} - 30\text{ \%HR}$

? / K050616A.XYZ

caprolactame (d estimé à 20 µm)

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 2	60	2,4	79	83	59
(-) 3	125	2,8	87	83	60
(-) 4	250	,0	0	0	-45?
(1) 5	30	,2	31	48	60
(1) 6	250	7,4	593	32	60
(1) 7	500	7,7?	668	36	59
(1) 8	750	7,3?	699	40	60
(1) 9	1000	7,0	602	34	60
(1) 10	1250	6,4	595	31	59
(1) 11	125	5,3	264	60	59

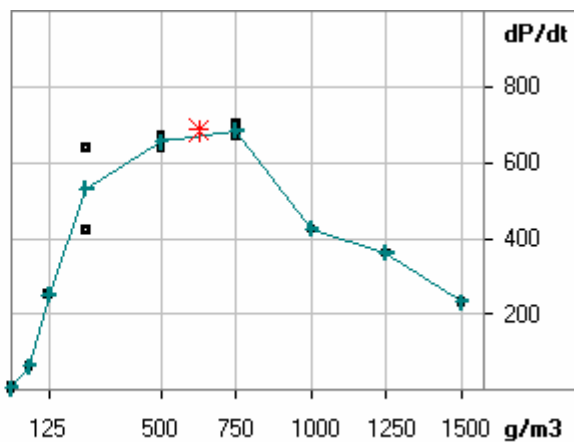
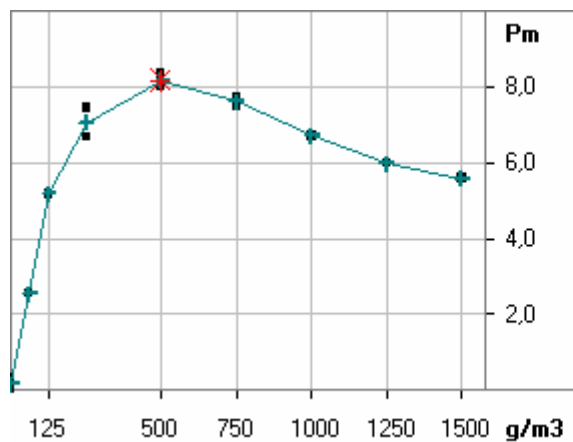
non valide

ANNEXE 13 : Résultats des explosions de la niacine

Sample:

niacine (CaRo 2005)

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,2** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **687** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **186** m·bar / s



? / K051011B.XYZ

niacine (CaRo 2005)

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	0	,0	0	67	59
(1) 3	60	2,5	63	118	60
(1) 4	125	5,2	252	56	59
(1) 5	250	6,7	422	57	59
(1) 6	500	8,4	673	37	59
(1) 7	750	7,7	670	45	60
(1) 8	1000	6,7	425	38	59
(1) 9	1250	6,0	361	42	59
(1) 10	1500	5,6	231	55	60
(1) 11	0	,3	10	96	59
(2) 12	250	7,4	639	37	60
(2) 13	500	8,0	639	39	59
(2) 14	750	7,5	701	38	59

blank test #1

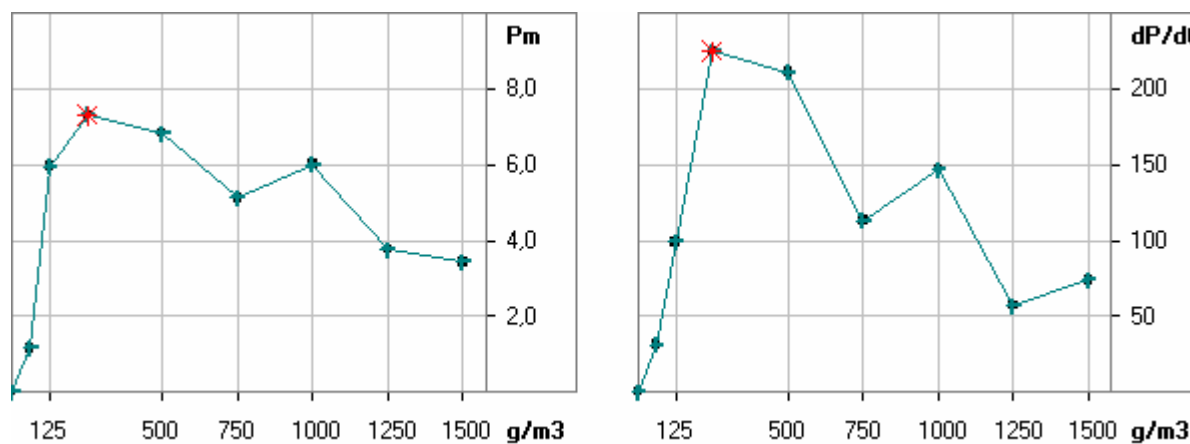
blank test#2

ANNEXE 14 : Résultats des explosions du noir de carbone

Sample:

noir de carbone ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$)

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 7,3 \text{ bar}$
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 225 \text{ bar / s}$
Product specific constant: $K_{\text{max}} = 61 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50°C – 30 %HR

? / K031121A.XYZ

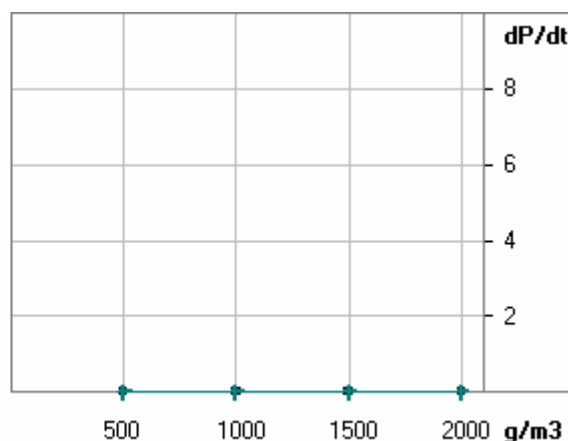
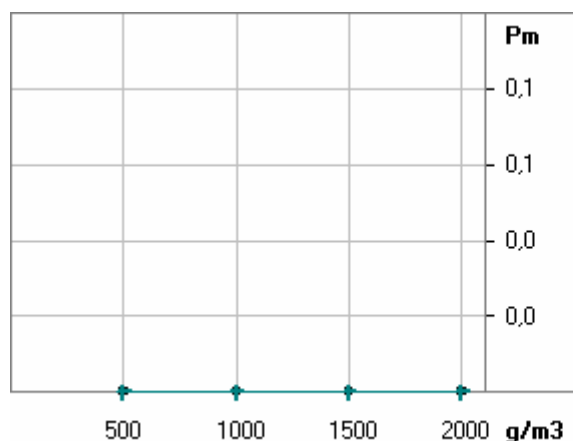
noir de carbone 2

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 1	0	,0	0	0	60
(1) 2	60	1,2	31	113	59
(1) 3	125	6,0	99	88	59
(1) 4	250	7,3	225	62	60
(1) 5	500	6,8	211	53	60
(1) 6	750	5,1	113	79	59
(1) 7	1000	6,0	147	70	59
(1) 8	1250	3,8	57	116	60
(1) 9	1500	3,4	74	108	59

ANNEXE 15 : Résultats des explosions de polypropylène

Sample: **polypropylène ($d_{50} = 695 \mu\text{m}$)**

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = ,0 \text{ bar}$
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 0 \text{ bar / s}$
Product specific constant: $K_{\text{max}} = 0 \text{ m}\cdot\text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50°C – 35 % HR

? / K040927A.XYZ

polypropylène ($d_{50} = 695 \mu\text{m}$)

(series) Test	Conc. [g/m ³]	P_m [bar]	dP/dt [bar/s]	t_l [ms]	$t_v \text{ eff}$ [ms]
(1) 7	500	,0	0	31	59
(1) 8	1000	,0	0	19	59
(1) 9	1500	,0	0	40	60
(1) 10	2000	,0	0	18	58

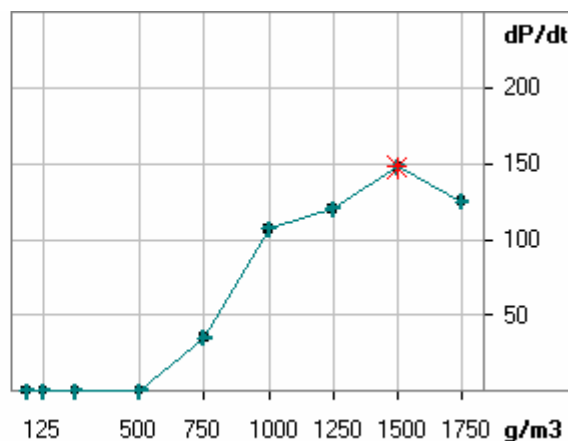
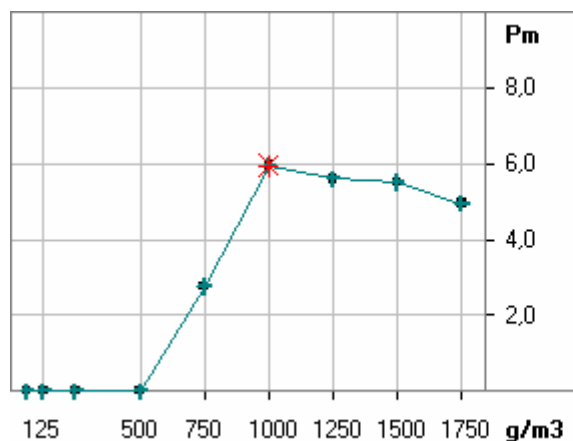
Jusqu'à $2000\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de polypropylène ($d_{50} = 695 \mu\text{m}$), nous n'avons observé aucune explosion.

ANNEXE 16 : Résultats des explosions de polystyrène

Sample:

Polystyrène ($d_{50} = 392 \mu\text{m}$)

Max. explosion pressure: $P_{\text{max}} = 6,0 \text{ bar}$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{\text{max}} = 148 \text{ bar / s}$
 Product specific constant: $K_{\text{max}} = 40 \text{ m} \cdot \text{bar / s}$



comments: séché sous vide à 50 °C – 44 %HR

? / K050406A.XYZ

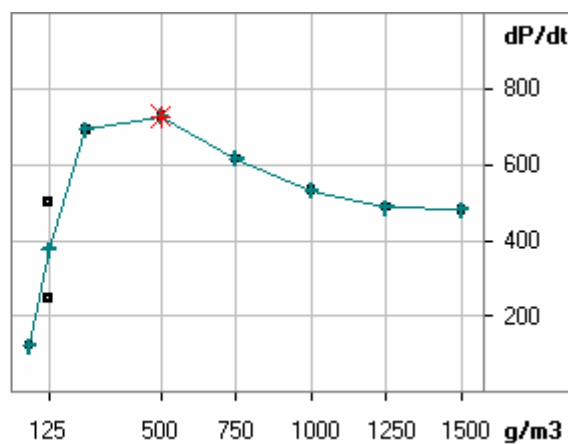
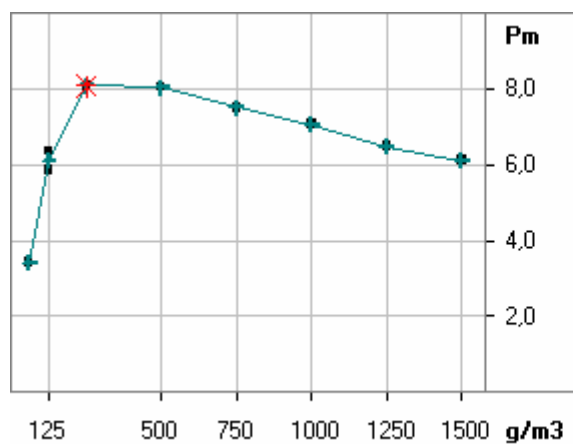
Polystyrène

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 2	60	,0	0	49	59
(1) 3	125	,0	0	45	60
(1) 4	250	,0	0	38	59
(1) 5	500	,0	0	80	59
(1) 6	750	2,8	35	130	59
(1) 7	1000	6,0	107	88	59
(1) 8	1250	5,6	120	82	59
(1) 9	1500	5,5	148	69	59
(1) 10	1750	4,9	125	64	59

ANNEXE 17 : Résultats des explosions de l'antibiotique

Sample: **antibiotique**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,1** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **727** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **197** m·bar / s



comments: produit séché à 50 °C sous vide

? / K050503A.XYZ

antibiotique

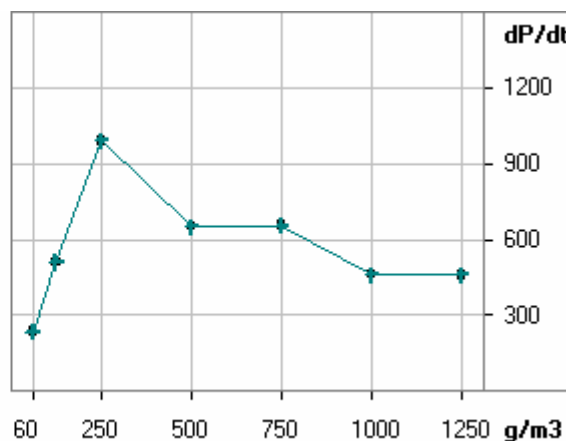
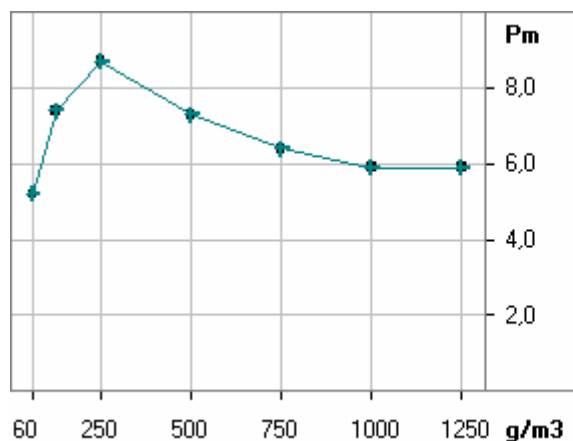
(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m ³]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	5,9	247	49	59
(1) 3	60	3,4	122	60	59
(1) 4	125	6,4	501	37	59
(1) 5	250	8,1	693	32	59
(1) 6	500	8,1	727	28	60
(1) 7	750	7,5	615	30	60
(1) 8	1000	7,1	531	30	59
(1) 9	1250	6,5	487	29	59
(1) 10	1500	6,1	481	35	60

ANNEXE 18 : Résultats des explosions de Stéarate de Magnésium

Sample:

Stearate de Magnesium

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,7** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **990** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **269** m·bar / s



K040515a.xyz

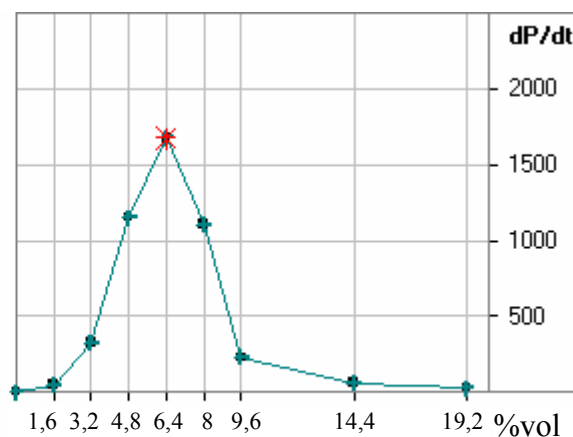
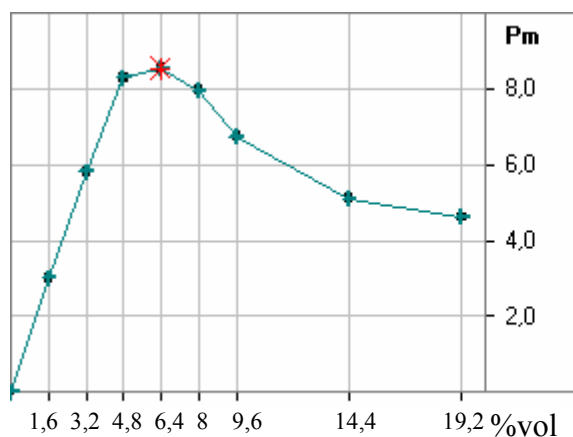
Stearate de Magnesium

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 2	60	5,2	235	54	59
(1) 3	125	7,4	509	42	59
(1) 4	250	8,7	990	30	60
(1) 5	500	7,3	651	33	59
(1) 6	750	6,4	654	35	59
(1) 7	1000	5,9	461	56	60
(1) 8	1250	5,9	459	43	60

ANNEXE 19 : Résultats des explosions de solvant

Sample: **acétone**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,6 bar**
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1678 bar / s**
Product specific constant: K_{max} = **455 m·bar / s**



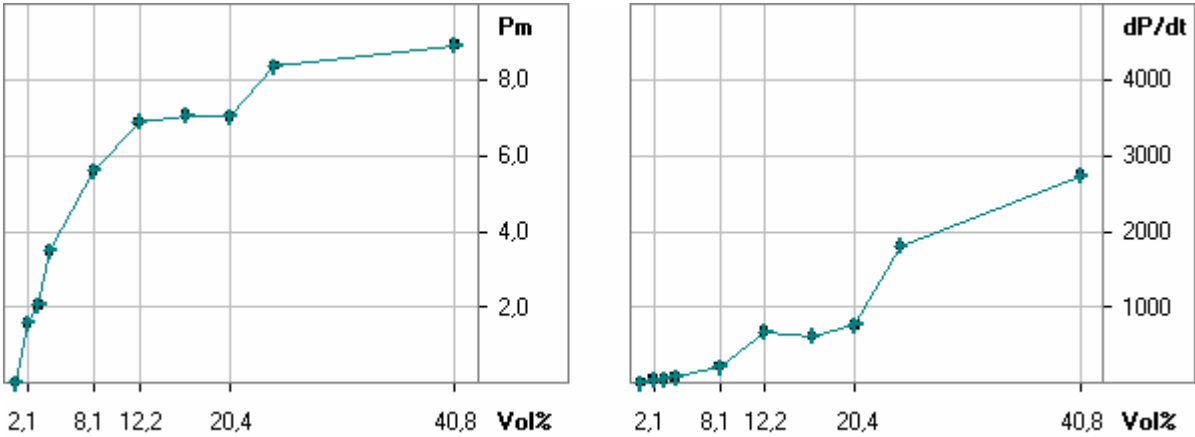
? / K041007A.XYZ

acétone

(series)		Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test		[%vol]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(-)	1	1, 6	9, 3	1571	14	59
(1)	2	9, 6	6, 7	229	57	59
(1)	3	14, 4	5, 1	61	159	59
(1)	4	19, 2	4, 6	26	243	59
(1)	7	4, 8	8, 3	1151	21	60
(1)	8	0	, 0	0	66	59
(1)	9	3, 2	5, 8	324	35	60
(1)	11	1, 6	3, 0	46	91	59
(1)	12	6, 4	8, 6	1678	20	59
(1)	13	8	8, 0	1106	26	59

Sample: Ethanol

Max. explosion pressure: Pmax = 8,9 bar
Max. rate of pressure rise: (dP/dt)max = 2735 bar / s
Product specific constant: Kmax = 742 m·bar / s



? / K050517a1.xyz

Ethanol

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff	
Test	[vol%]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]	
(1)	2	2,1	1,6	41	157	59
(-)	3	2,1	,2	15	92	59
(1)	4	1,0	,0	0	70	59
(1)	5	3,1	2,1	45	169	60
(1)	6	4,1	3,5	75	79	59
(-)	7	4,1	3,1	35	147	59
(1)	8	8,1	5,6	212	46	59
(1)	9	12,2	6,9	672	28	59
(1)	10	16,5	7,1	616	28	60
(1)	11	20,4	7,0	766	26	59
(1)	12	24,5	8,4	1807	20	59
(1)	13	40,8	8,9	2735	18	59

0.5 ml ethanol

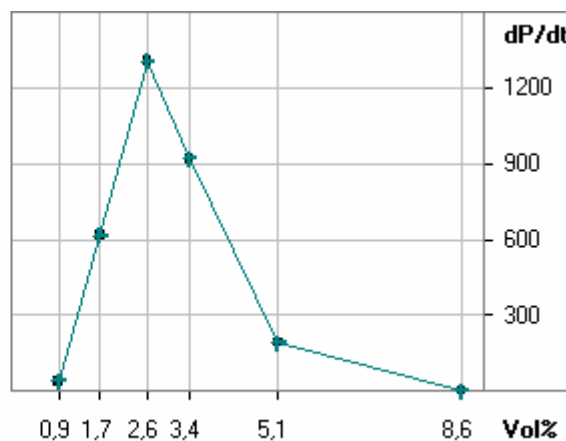
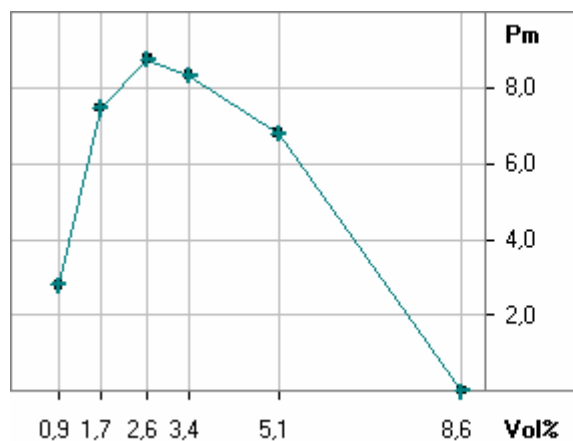
12 ml
20 ml

? / K050517a1.xyz

Sample:

Ether diisopropylique

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,8** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1306** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **355** m·bar / s



? / K050706A.XYZ

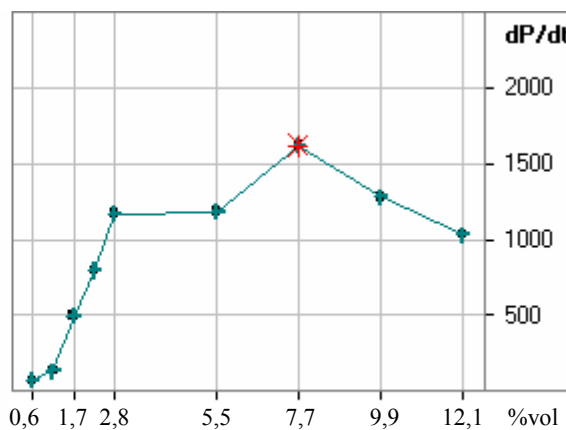
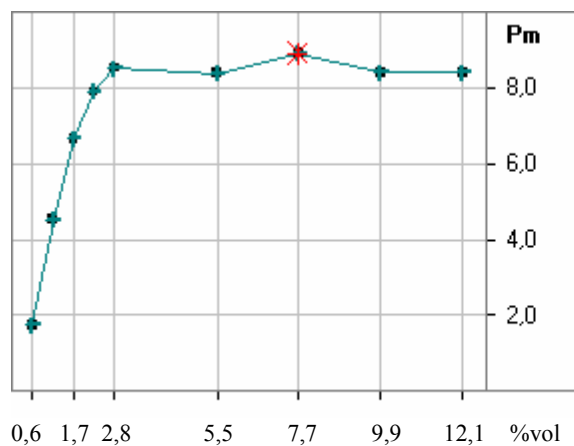
Ether diisopropylique

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[vol%]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]

(1)	2	,9	2,8	37	156	59	1ml
(1)	3	1,7	7,5?	616	29	59	2ml
(1)	4	3,4	8,3?	920	22	59	4ml
(1)	5	5,1	6,8	191	60	60	6ml
(1)	6	8,6	,0	0	50	60	10 ml
(1)	8	2,6	8,8	1306	21	59	

Sample: **toluène**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,9** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1620** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **440** m·bar / s



? / K050524A.XYZ

toluène

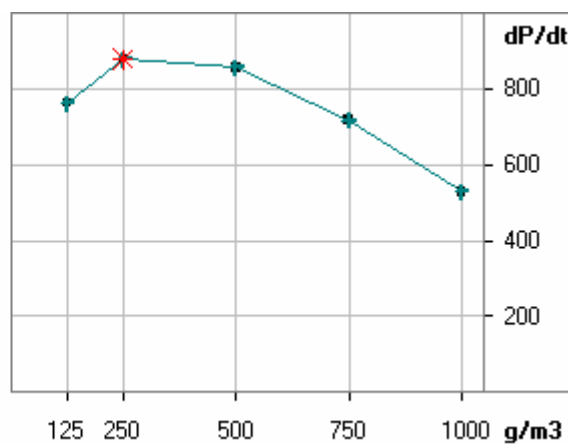
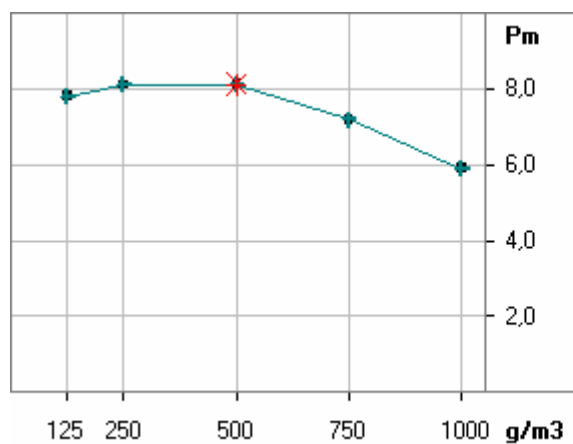
(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[%]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 5	0,6	1,7	70	146	59
(1) 6	1,1	4,5	133	80	59
(1) 7	1,7	6,7?	495	35	59
(1) 8	2,2	7,9?	796	25	59
(1) 9	2,8	8,5?	1169	24	59
(1) 10	7,7	8,9?	1620	20	60
(1) 11	12,1	8,4?	1033	19	60
(1) 12	5,5	8,4	1183	19	59
(1) 13	9,9	8,4	1280	19	60

ANNEXE 20 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence d'acétone

Sample:

antibiotique +1,6% vol acetone

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,1** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **879** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **239** m·bar / s



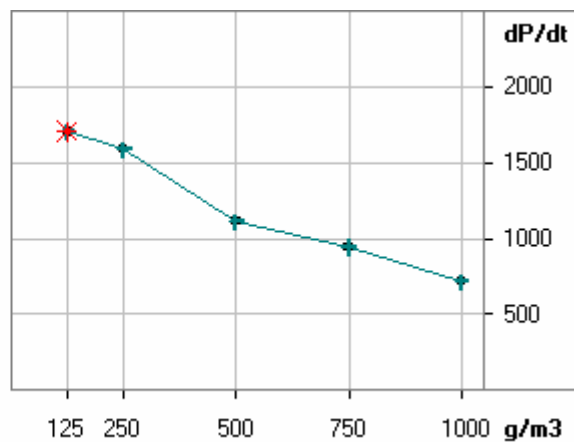
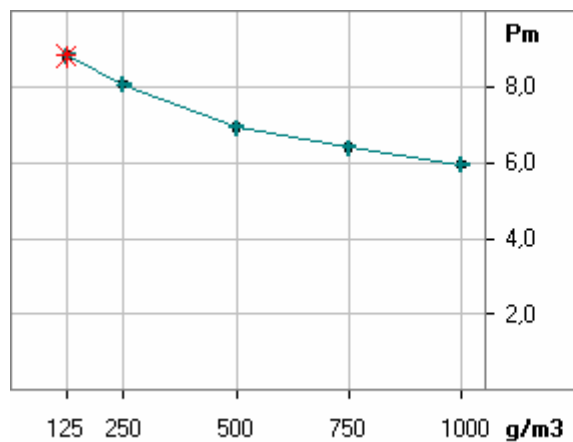
? / K050512A.XYZ

antibiotique +1,6% vol acetone

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	7,8	762	30	59
(1) 3	250	8,1	879	29	59
(1) 4	500	8,1	857	31	59
(1) 5	750	7,2	717	27	59
(-) 6	1000	,0	0	0	59
(1) 7	1000	5,9	528	32	59

Sample: **antibiotique + 4,8% vol d'acétone**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,8** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1706** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **463** m·bar / s



? / K060526a.xyz

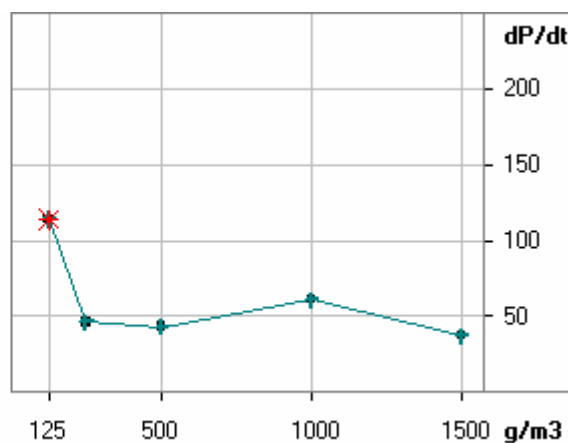
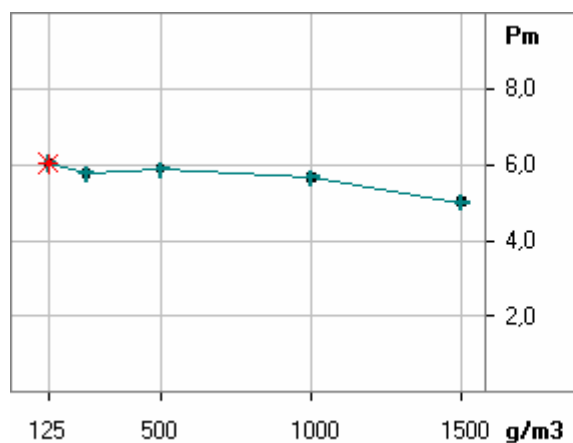
antibiotique + 4,8% vol d'acétone

(series)	Test	Conc. [g/m ³]	P_m [bar]	dP/dt [bar/s]	t_l [ms]	t_v eff [ms]
(1)	2	125	8,8	1706	18	59
(1)	3	250	8,1	1588	20	59
(1)	4	500	6,9	1112	24	59
(1)	5	750	6,4	941	28	59
(1)	6	1000	5,9	714	28	59

Sample:

antibiotique + 9,6 % d'acétone

Max. explosion pressure: P_{max} = **6,0** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **114** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **31** m·bar / s



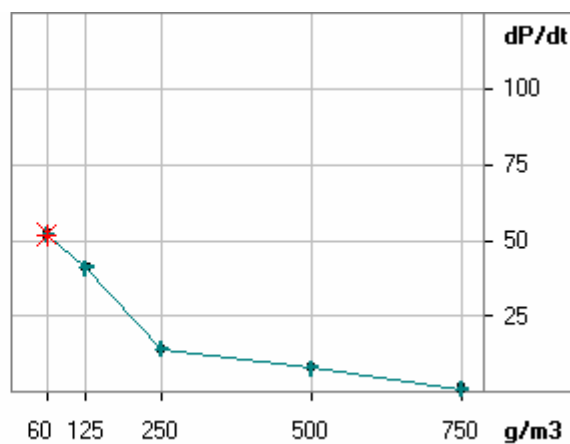
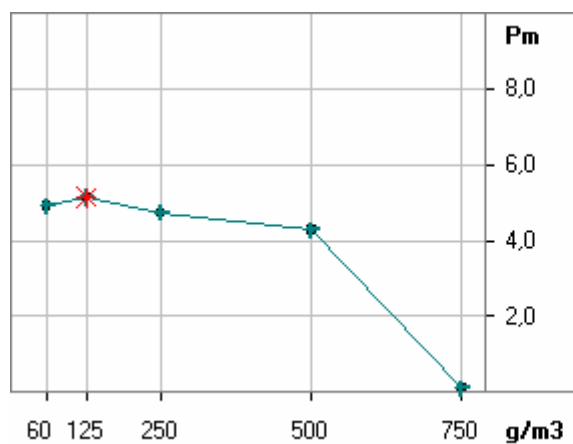
? / K050517B.XYZ

antibiotique + 9,6 % d'acétone

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 1	125	6,0	114	102	60
(1) 2	250	5,8	46	150	59
(1) 3	500	5,9	43	152	59
(1) 6	750	6,0	78	125	59
(1) 4	1000	5,7	61	125	59
(1) 5	1500	5,0	37	228	60

Sample: **antibiotique + 19,2 % d'acétone**

Max. explosion pressure: P_{max} = **5,1 bar**
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **52 bar / s**
 Product specific constant: K_{max} = **14 m·bar / s**



? / K050519A.XYZ

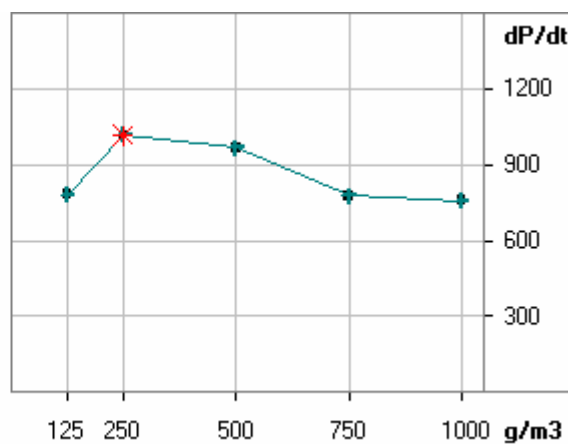
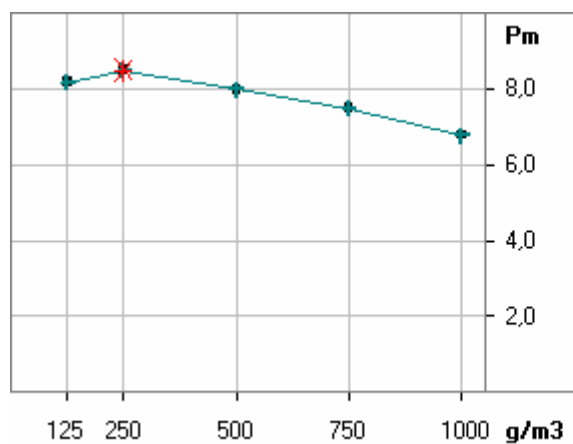
antibiotique + 19,2 % d'acétone

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	5,1	41	247	59
(1) 3	250	4,7	14	328	59
(1) 4	500	4,3	8	523	59
(1) 5	750	,1	1	467	59
(1) 7	60	4,9	52	183	59

ANNEXE 21 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence d'éther diisopropylique

Sample: **antibiotique + 0,9 % d'éther diisopropylique**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,5** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1018** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **276** m·bar / s



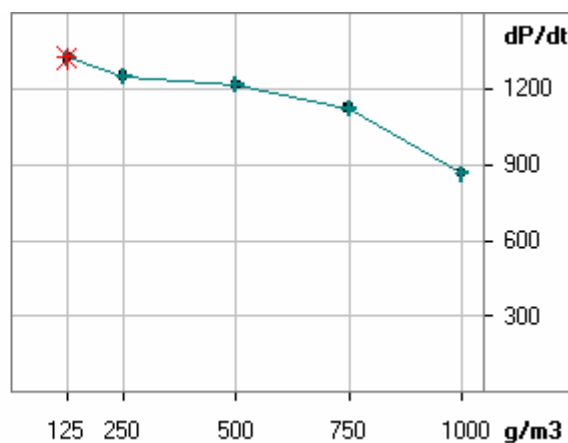
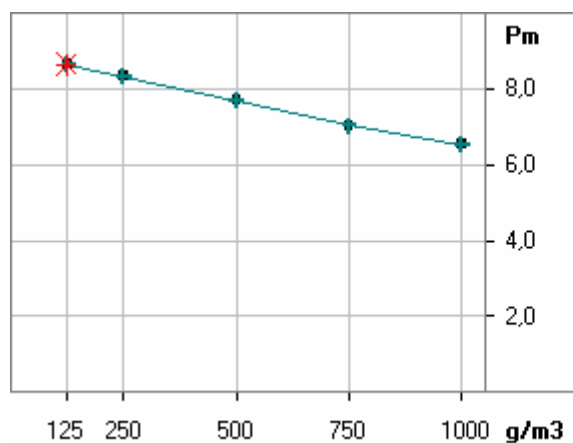
? / K050706B.XYZ /

antibiotique + 0,9 % d'éther diisopropylique

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	8,2	781	30	59
(1) 3	250	8,5	1018	26	59
(1) 4	500	8,0	967	27	60
(1) 5	750	7,5	777	26	60
(1) 6	1000	6,8	758	24	60

Sample: **antibiotique + 1,7 % d'éther diisopropylique**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,7 bar**
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1324 bar / s**
 Product specific constant: K_{max} = **359 m·bar / s**



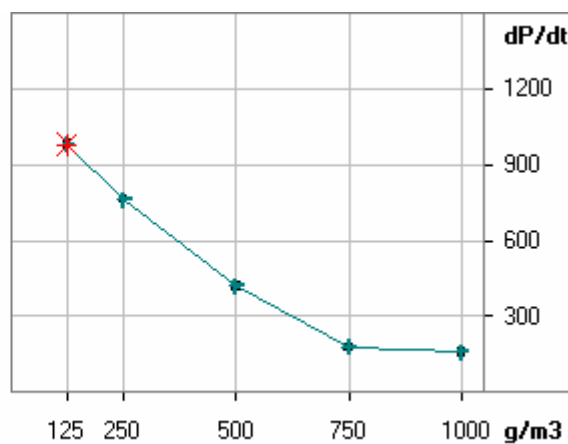
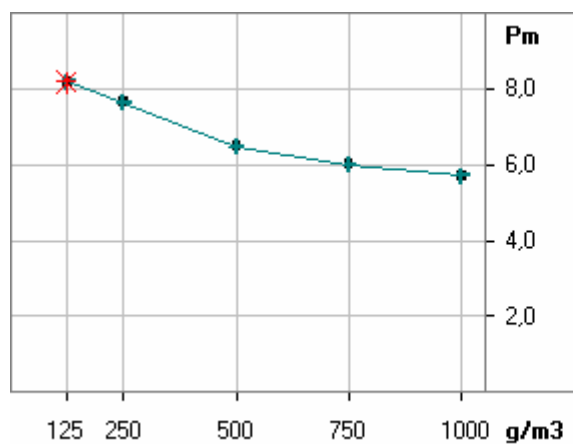
? / K050707A.XYZ

antibiotique + 1,7 % d'éther diisopropylique

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 2	125	8,7	1324	20	60
(1) 3	250	8,3	1249	22	60
(1) 4	500	7,7	1217	23	59
(1) 5	750	7,0	1124	23	60
(1) 6	1000	6,5	866	25	60

Sample: **antibiotique + 3,4 % d'éther diisopropylique**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,2 bar**
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **980 bar / s**
Product specific constant: K_{max} = **266 m·bar / s**



? / K050708A.XYZ

antibiotique + 3,4 % d'éther diisopropylique

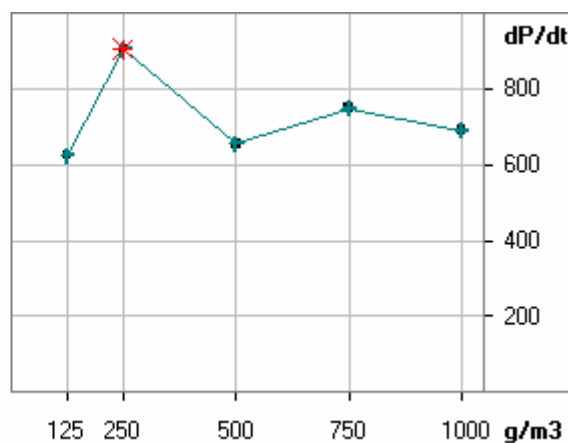
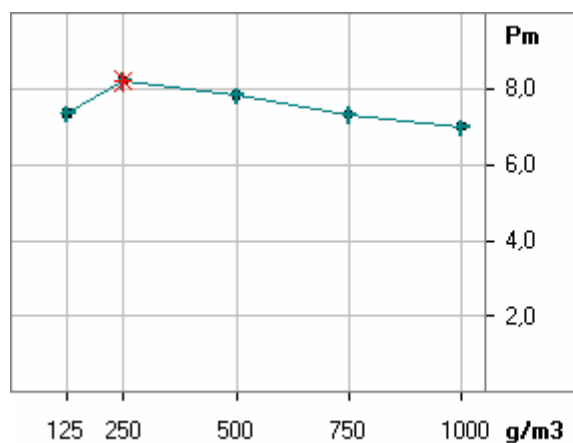
(series)		Conc.	Pm	dP/dt	tI	tv eff
Test		[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1)	3	125	8, 2	980	28	59
(1)	5	250	7, 7	762	34	60
(1)	6	500	6, 5	420	45	60
(1)	7	750	6, 0	176	69	59
(1)	8	1000	5, 7	157	81	60

ANNEXE 22 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence de toluène

Sample:

antibiotique + 0,6 %vol toluène

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,2** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **905** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **246** m·bar / s



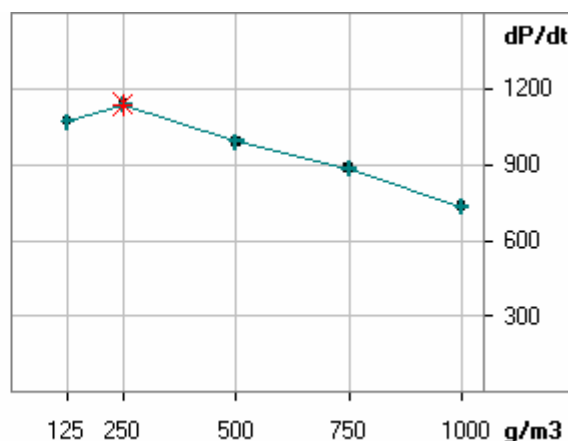
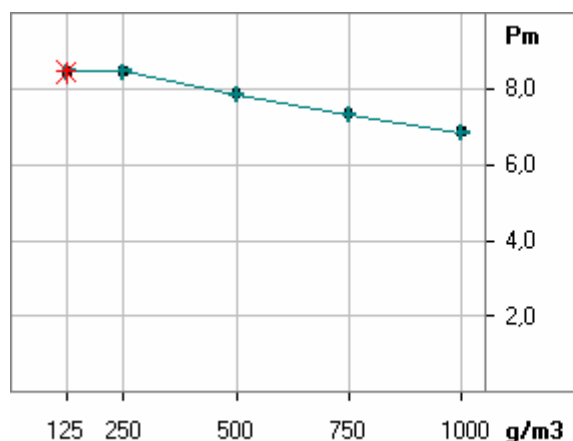
? / K050524B.XYZ

antibiotique + 0,6 %vol toluène

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 1	125	7,3?	625	33	59
(1) 2	250	8,2	905	24	59
(1) 3	500	7,8	656	31	59
(1) 4	750	7,3	749	26	60
(1) 5	1000	7,0	691	27	60

Sample: **antibiotique + 1,1 %vol toluène**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,5** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1140** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **309** m·bar / s



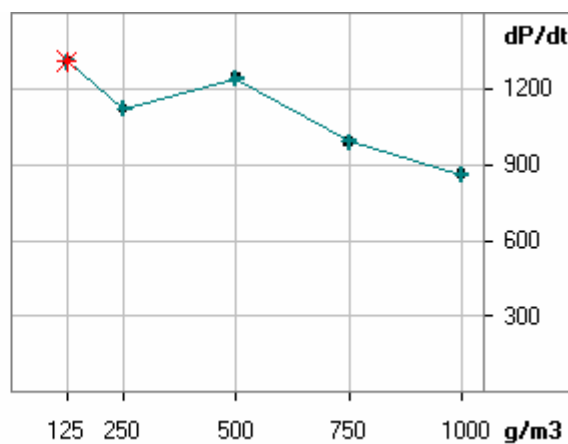
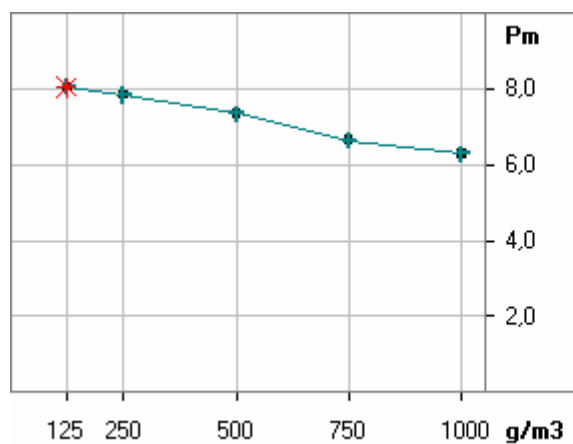
? / K050525A.XYZ

antibiotique + 1,1 %vol toluène

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	8,5	1072	24	59
(1) 3	250	8,5	1140	24	59
(1) 4	500	7,9	991	24	59
(1) 5	750	7,3	884	23	59
(1) 6	1000	6,9	734	28	60

Sample: **antibiotique + 1,7%vol toluène**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,1 bar**
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1310 bar / s**
Product specific constant: K_{max} = **356 m·bar / s**



? / K050531a1.xyz

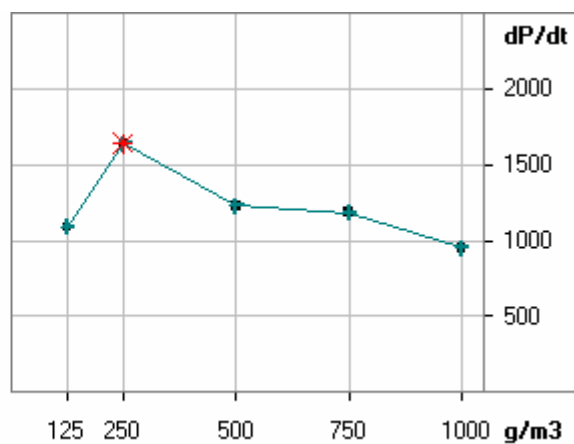
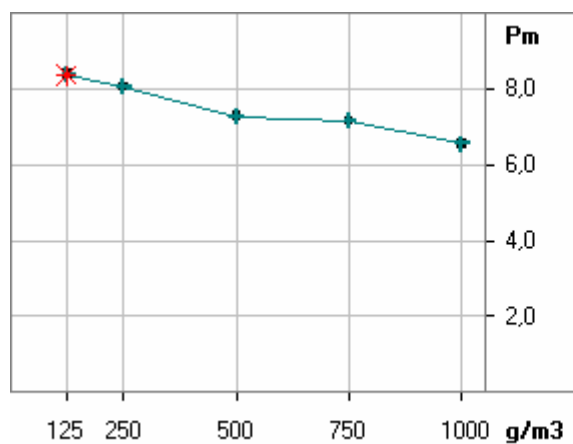
antibiotique +1,7% vol toluene

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m^3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 9	125	8,1	1310	23	59
(1) 10	250	7,8	1121	23	59
(1) 11	500	7,3	1243	21	60
(1) 12	750	6,6	992	19	60
(1) 13	1000	6,3	861	23	59

Sample:

antibiotique + 2,2 %vol toluène

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,4** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1642** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **446** m·bar / s



? / K050607A.XYZ

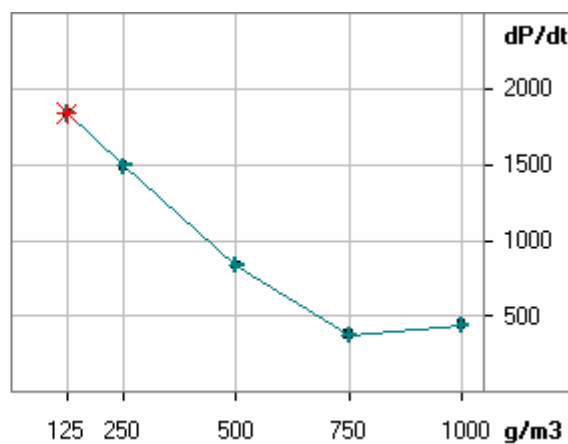
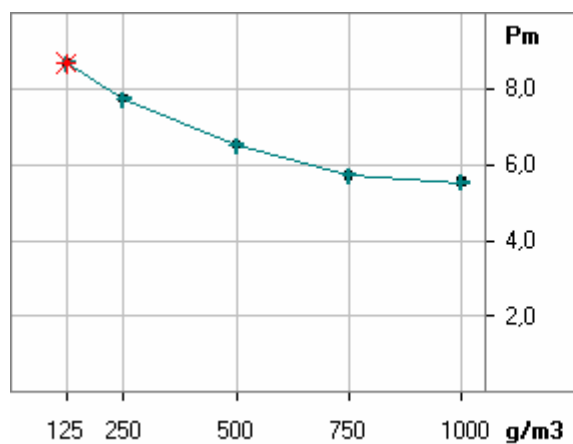
antibiotique + 2,2 %vol toluène

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_1	t_v eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	8,4	1089	23	59
(1) 3	250	8,1	1642	23	60
(1) 4	500	7,3	1227	20	59
(1) 6	750	7,2	1183	23	59
(1) 7	1000	6,6	949	26	60

Sample:

antibiotique + 5,5 %vol toluène

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,7 bar**
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1841 bar / s**
Product specific constant: K_{max} = **500 m·bar / s**



? / K060705a.xyz

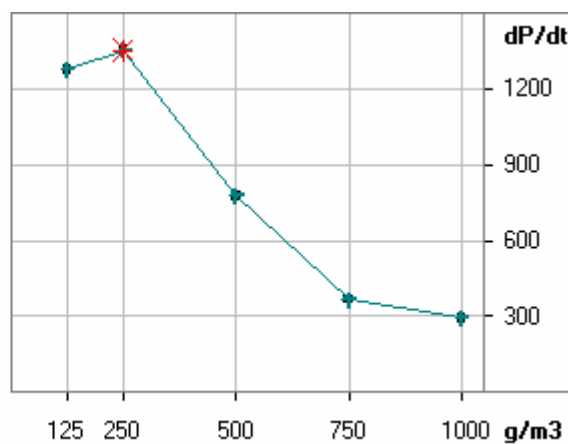
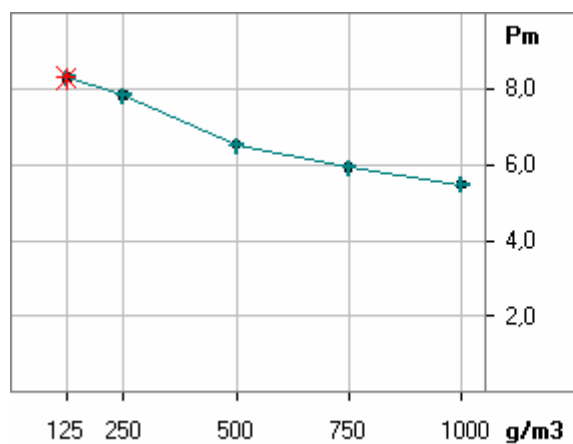
antibiotique + 5,5 %vol toluène

(series)		Conc.	Pm	dP/dt	tI	tv eff
Test		[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1)	4	125	8, 7	1841	17	60
(1)	5	250	7, 7	1491	23	60
(1)	6	500	6, 5	837	30	60
(1)	7	750	5, 7	378	41	59
(1)	8	1000	5, 5	445	40	60

Sample:

antibiotique + 7,7 %vol toluène

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,3** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1353** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **367** m·bar / s



? / K060704a.xyz

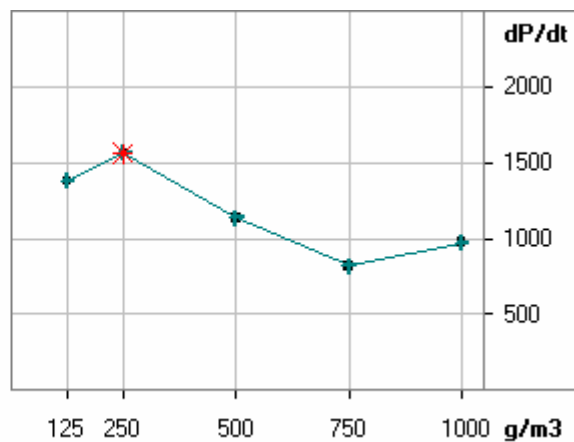
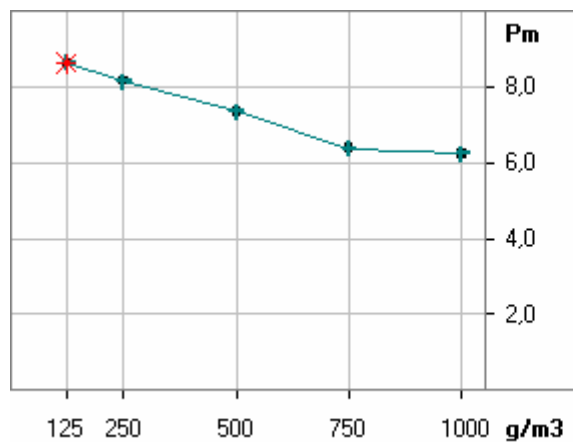
antibiotique + 7,7 %vol toluène

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	8,3	1276	20	59
(1) 3	250	7,8	1353	22	59
(1) 4	500	6,5	776	31	60
(1) 5	750	5,9	365	32	60
(1) 6	1000	5,5	291	43	59

Sample:

antibiotique + 9,9 %vol toluène

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,6** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1564** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **425** m·bar / s



? / K060831a.xyz

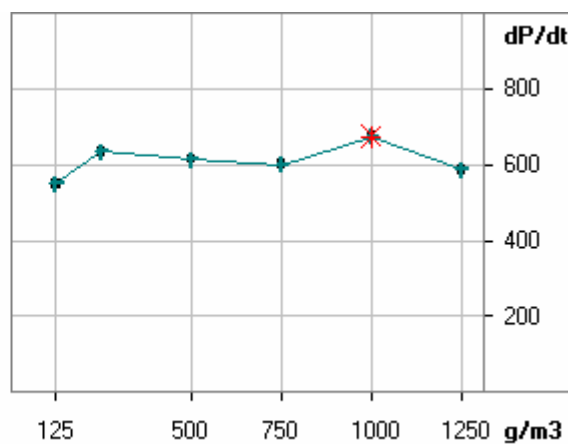
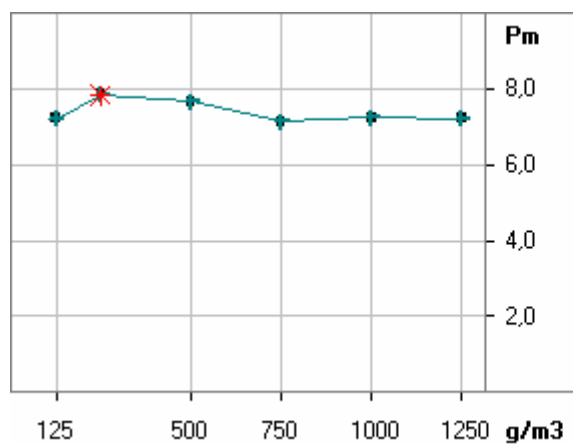
antibiotique + 9,9 %vol toluène

(series)		Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test		[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1)	3	125	8, 6	1379	20	60
(1)	4	250	8, 2	1564	22	60
(1)	5	500	7, 3	1134	22	60
(1)	6	750	6, 4	817	26	60
(1)	7	1000	6, 2	971	27	60

ANNEXE 23 : Résultats des explosions de l'antibiotique en présence d'éthanol

Sample: **antibiotique + 1 % d'éthanol**

Max. explosion pressure: P_{max} = **7,9** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **675** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **183** m·bar / s



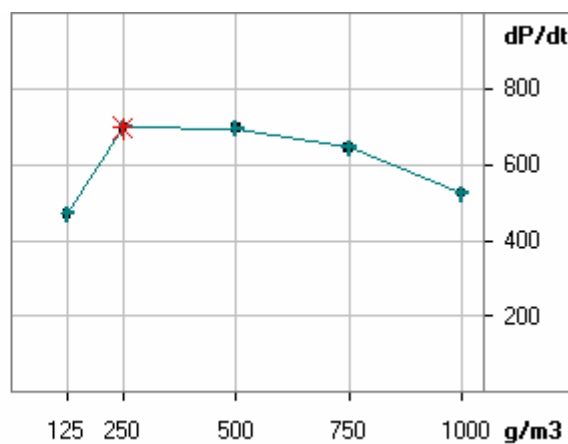
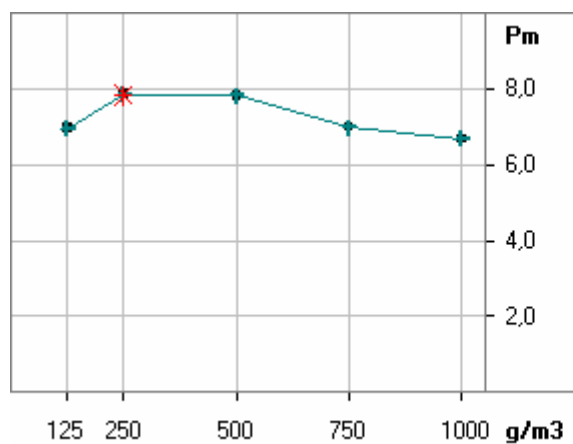
? / K050506A.XYZ

antibiotique + 1 % d'éthanol

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m ³]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 4	125	7,2	550	33	60
(1) 5	250	7,9	634	38	59
(1) 6	500	7,7	614	30	60
(1) 7	750	7,1	601	33	59
(1) 8	1000	7,2	675	29	60
(1) 9	1250	7,2	587	35	59

Sample: **antibiotique + 2,1 % d'éthanol**

Max. explosion pressure: P_{max} = **7,9** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **697** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **189** m·bar / s



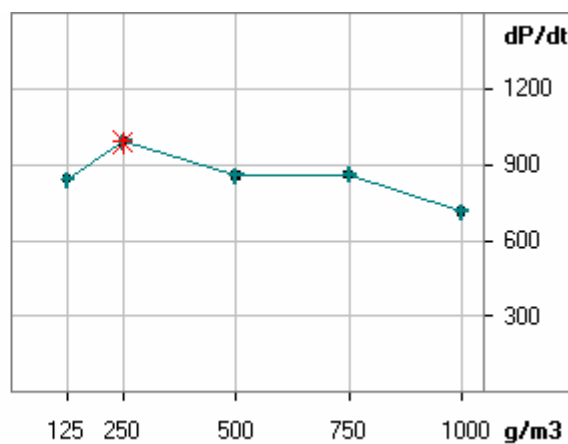
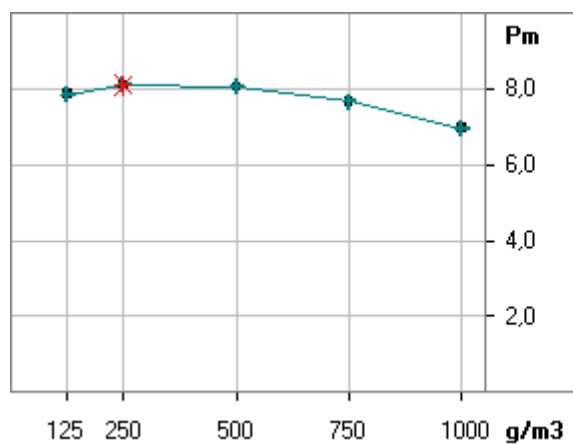
? / K050511A.XYZ

antibiotique + 2,1 % d'éthanol

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 2	125	7,0	470	43	59
(1) 3	250	7,9	697	36	59
(1) 4	500	7,8	696	32	60
(1) 5	750	7,0	644	31	59
(1) 6	1000	6,7	524	34	59

Sample: **antibiotique + 4,1 % d'éthanol**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,1** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **990** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **269** m·bar / s



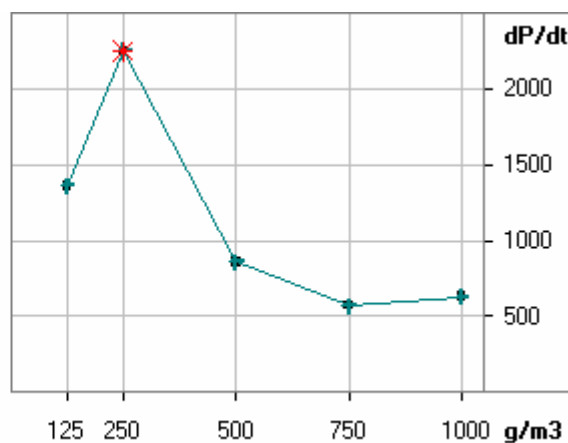
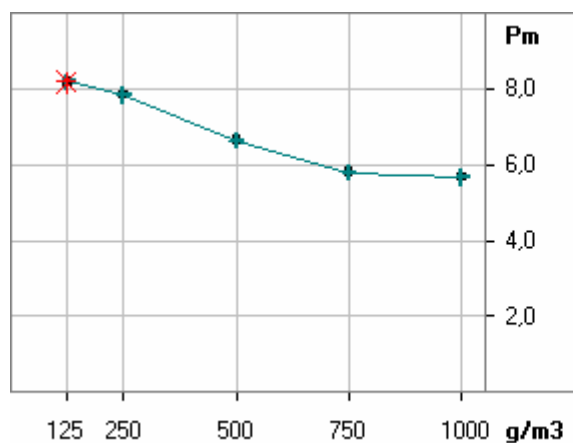
? / K050509A.XYZ

antibiotique + 4,1 % d'éthanol

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m ³]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1) 6	125	7,9	842	27	60
(1) 7	250	8,1	990	26	60
(1) 8	500	8,1	857	30	59
(1) 9	750	7,7	859	27	59
(1) 10	1000	7,0	714	30	59

Sample: **antibiotique + 12,2 % d'éthanol**

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,2** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **2251** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **611** m·bar / s



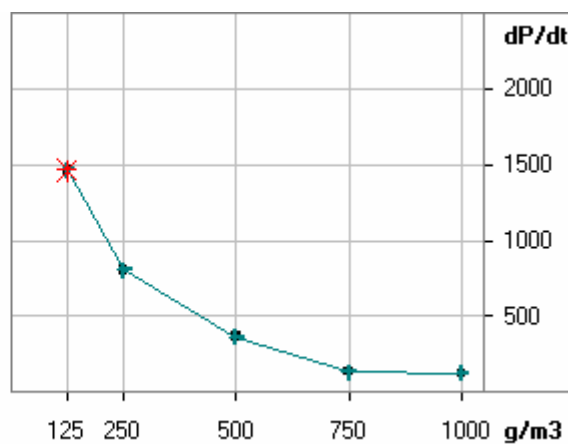
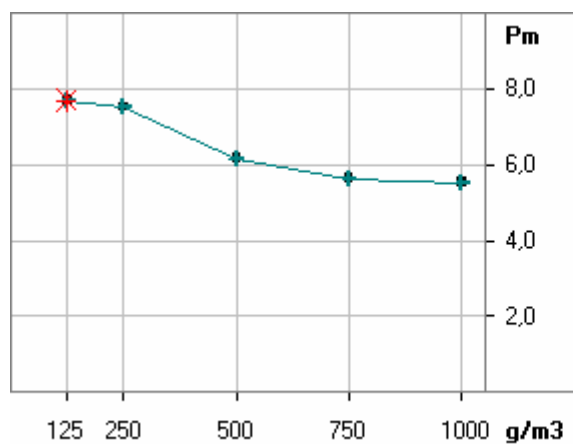
? / K060714a.xyz

antibiotique + 12,2 % d'éthanol

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 3	125	8,2	1360	20	59
(1) 4	250	7,8	2251	19	60
(1) 5	500	6,6	856	22	60
(1) 6	750	5,8	569	28	60
(1) 7	1000	5,7	627	27	60

Sample: **antibiotique + 20,4 % d'éthanol**

Max. explosion pressure: P_{max} = **7,7** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1465** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **398** m·bar / s



? / K060714b.xyz

antibiotique + 20,4 % d'éthanol

(series)		Conc.	Pm	dP/dt	tI	tv eff
Test		[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(-)	1	0	1, 2	400	90	59
(1)	2	125	7, 7	1465	18	60
(1)	3	250	7, 5	803	26	60
(1)	4	500	6, 2	365	37	60
(1)	5	750	5, 6	132	68	60
(1)	6	1000	5, 5	122	76	59

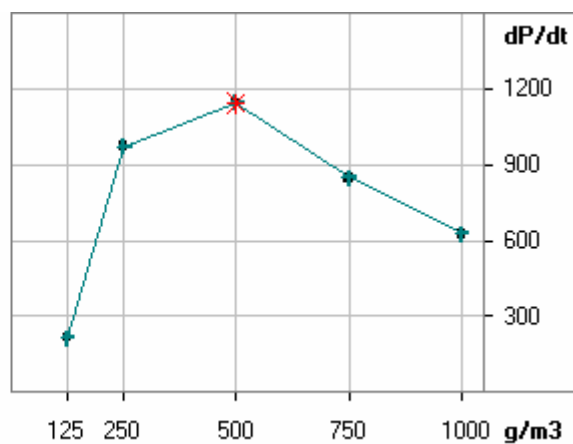
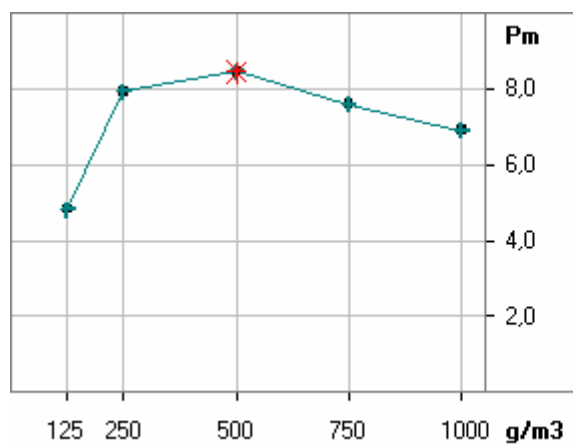
? / K060714b.xyz / 26-sept-06

ANNEXE 24 : Résultats des explosions de mélanges hybrides niacine - éther diisopropylique

Sample:

niacine + ether diisopropylique 0,3 % vol

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,5** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1145** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **311** m·bar / s



comments: Hum = 29% , Tamb = 21.5°C , Trefroid = 15°C

? / K060404a.xyz

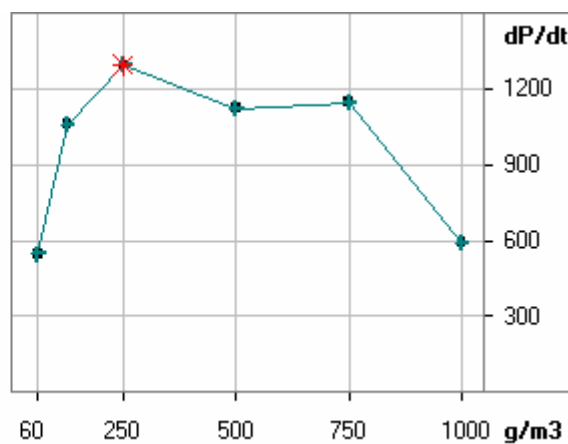
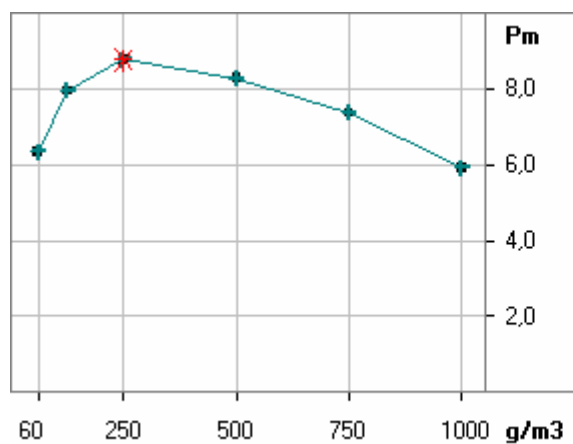
niacine + ether diisopropylique 0,3 % vol

(series)		Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test		[g/m ³]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1)	2	125	4,8	214	49	60
(1)	3	250	7,9	973	29	59
(1)	4	500	8,5	1145	28	59
(1)	5	750	7,6	849	30	60
(1)	6	1000	6,9	625	35	59

Sample:

niacine + ether diisopropylique 0,9 % vol

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,8** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1296** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **352** m·bar / s



comments: Hum = 53%, Tamb = 20,7°C, T refroidi = 17°C

? / K060515a.xyz

niacine + ether diisopropylique 0,9 % vol

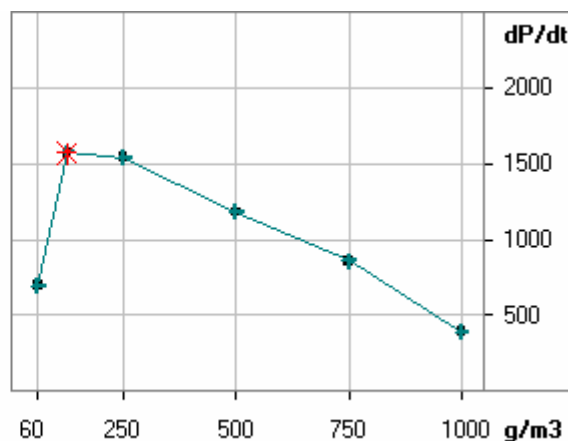
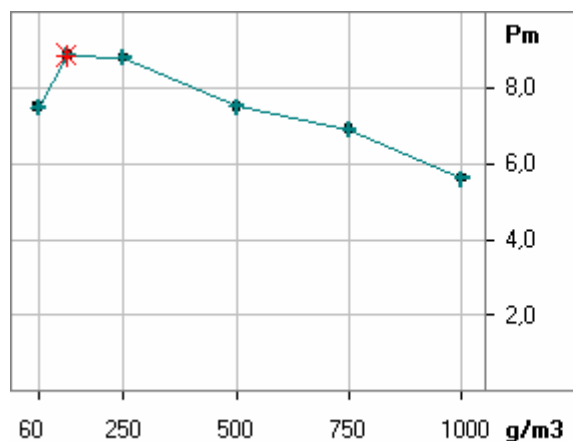
(series) Test	Conc. [g/m3]	P_m [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 2	60	6,3	546	36	60
(1) 3	125	8,0	1059	25	59
(1) 4	250	8,8	1296	28	59
(1) 5	500	8,3	1123	26	59
(1) 6	750	7,4	1147	24	60
(1) 7	1000	5,9	591	33	59

? / K060515a.xyz

Sample:

niacine + ether diisopropylique 1,7 % vol

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,9** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1572** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **427** m·bar / s



? / K060418a.xyz

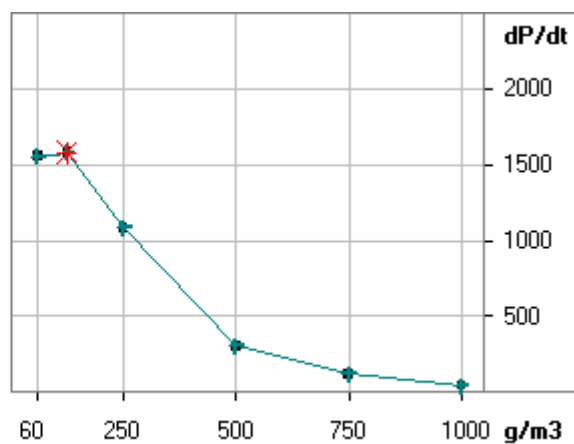
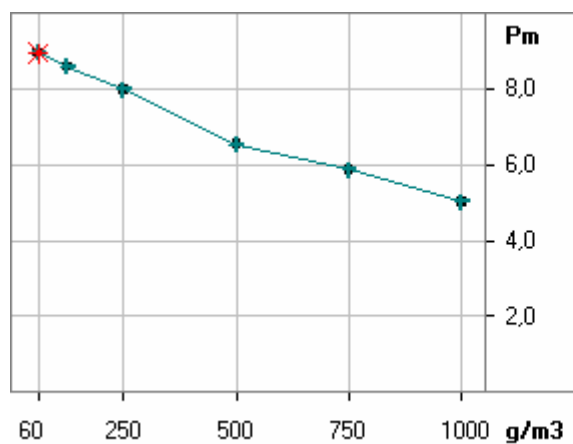
niacine + ether diisopropylique 1,7 % vol

(series)		Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test		[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1)	2	60	7, 5	696	30	60
(1)	3	125	8, 9	1572	23	60
(1)	4	250	8, 8	1542	22	60
(1)	5	500	7, 5	1180	27	59
(1)	6	750	6, 9	858	29	60
(1)	7	1000	5, 6	389	41	60

Sample:

niacine + ether diisopropylique 2,6 % vol

Max. explosion pressure: P_{max} = **9,0** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1580** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **429** m·bar / s



comments: Hum = 60%, Tamb = 22°C, Trefroi = 17°C

? / K060516a.xyz

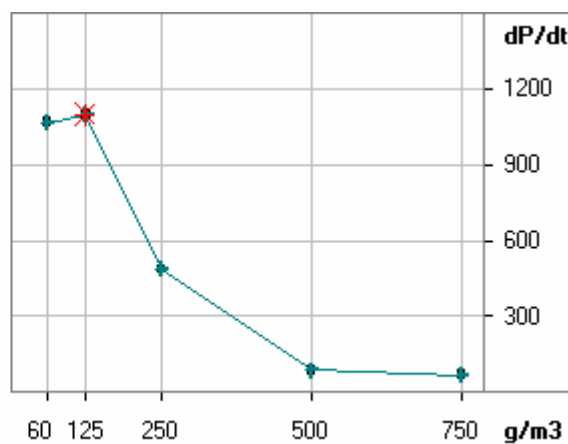
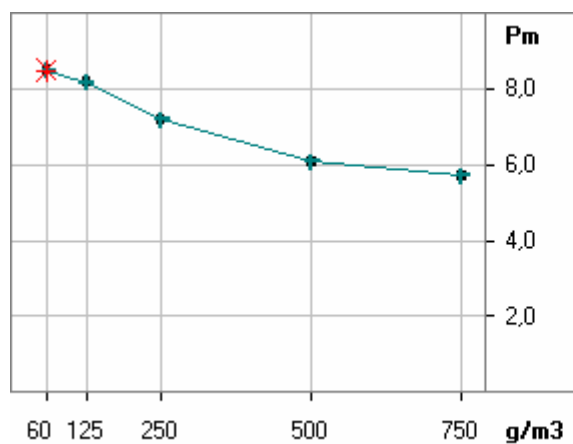
niacine + ether diisopropylique 2,6 % vol

(series)	Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1)	2	60	9,0	1553	20	60
(1)	3	125	8,6	1580	23	59
(1)	4	250	8,0	1083	28	60
(1)	5	500	6,5	302	46	60
(1)	6	750	5,9	116	93	60
(1)	7	1000	5,0	40	222	60

Sample:

niacine + ether diisopropylique 3,4% vol

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,5** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1100** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **299** m·bar / s



comments: Hum = 31%, Tamb = 21.4°C, Trefroid = 15°C

? / K060411a.xyz

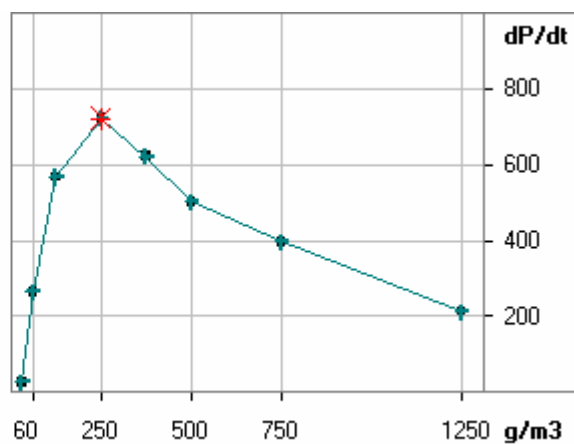
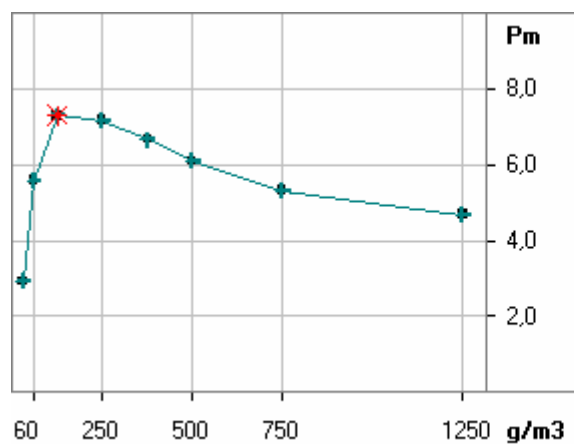
niacine + ether diisopropylique 3,4% vol

(series)	Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1)	2	60	8,5	1067	25	60
(1)	3	125	8,2	1100	27	60
(1)	4	250	7,2	486	43	59
(1)	5	500	6,1	85	131	59
(1)	6	750	5,7	67	205	60

ANNEXE 25: Résultats des explosions de mélanges hybrides stéarate de magnésium - éthanol

Sample: **stearate + 1% vol ethanol**

Max. explosion pressure: P_{max} = **7,3** bar
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **722** bar / s
Product specific constant: K_{max} = **196** m·bar / s



? / K041028A.XYZ

stearate + 1% vol ethanol

(series)	Conc.	P_m	dP/dt	t_l	t_v eff
Test	[g/m ³]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]

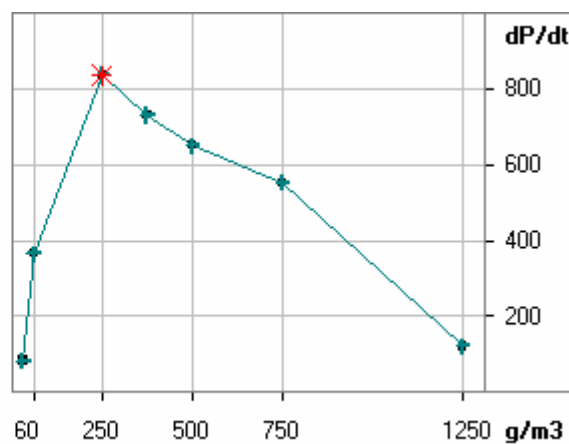
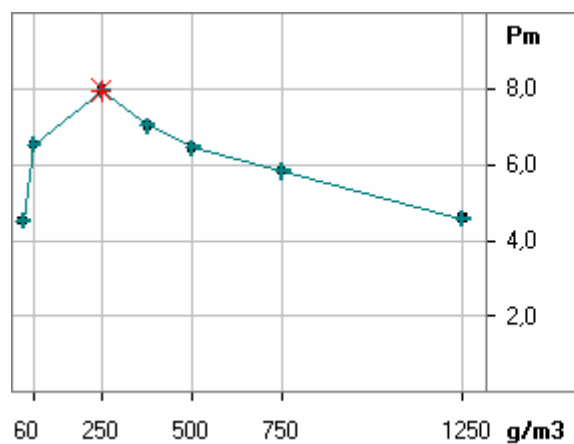
(1)	3	30	2,9	26	200	59
(1)	4	60	5,6	263	47	59
(1)	5	125	7,3	567	34	59
(1)	6	250	7,2	722	29	59
(1)	7	375	6,7	622	34	60
(1)	8	500	6,1	501	44	59
(1)	9	750	5,3	396	60	59
(1)	10	1250	4,7	212	94	59

? / K041028A.XYZ

Sample:

Stéarate de Mg + Ethanol 4,1 % vol

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,0 bar**
Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **837 bar / s**
Product specific constant: K_{max} = **227 m·bar / s**



? / K041019A.XYZ

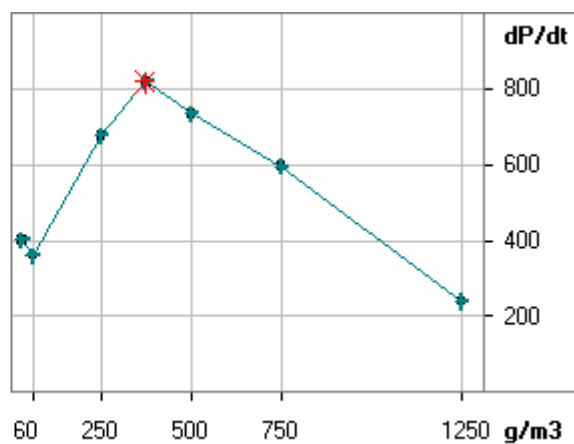
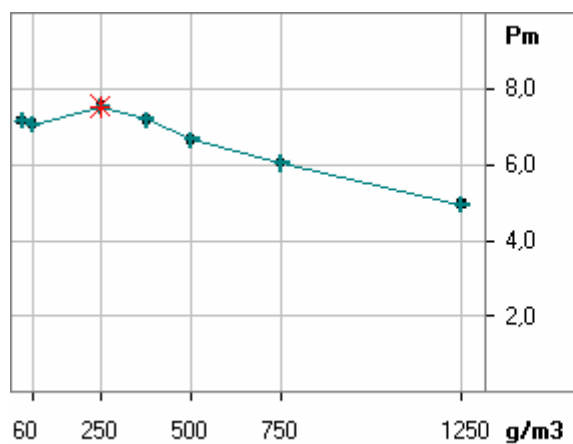
Stéarate de Mg + Ethanol 4,1 % vol

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 6	30	4,5	82	108	59
(1) 7	60	6,5	365	46	59
(1) 8	250	8,0	837	30	59
(1) 9	375	7,0	731	32	59
(1) 10	500	6,5	651	40	59
(1) 11	750	5,8	552	53	59
(1) 13	1250	4,6	120	136	59

Sample:

Stéarate de Magnésium + 10,2 % Ethanol

Max. explosion pressure: P_{max} = **7,5** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **819** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **222** m·bar / s



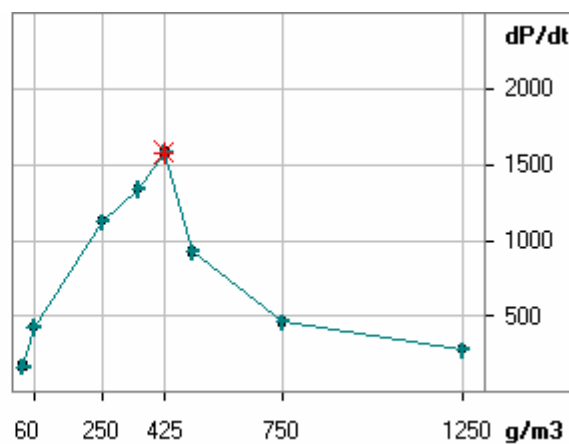
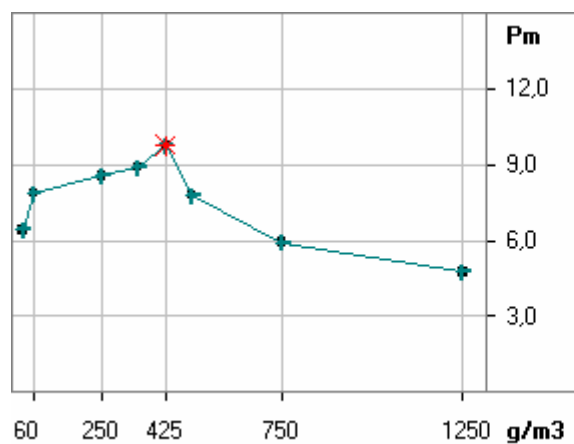
? / K041021A.XYZ

Stéarate de Magnésium + 10,2 % Ethanol

(series)		Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test		[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(1)	2	30	7,2	402	36	59
(1)	3	60	7,1	360	48	60
(-)	4	250	,0	0	0	59
(1)	5	250	7,5	677	27	59
(1)	6	375	7,2	819	29	60
(1)	7	500	6,7	734	39	60
(1)	8	750	6,0	596	56	59
(1)	9	1250	5,0	239	80	59

Sample: **stearate de magnesium + 14,2 % vol d'éthanol**

Max. explosion pressure: P_{max} = **9,8 bar**
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1580 bar / s**
 Product specific constant: K_{max} = **429 m·bar / s**



? / K041018B.XYZ

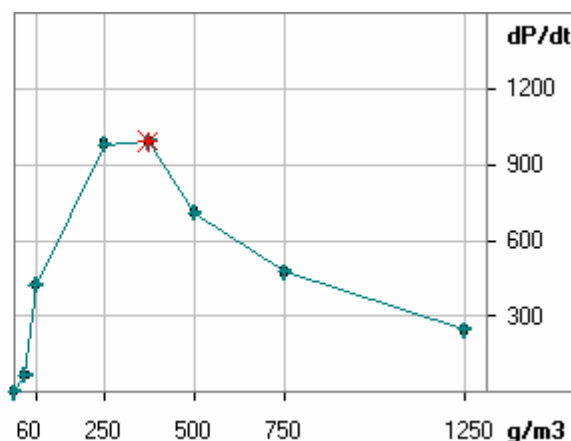
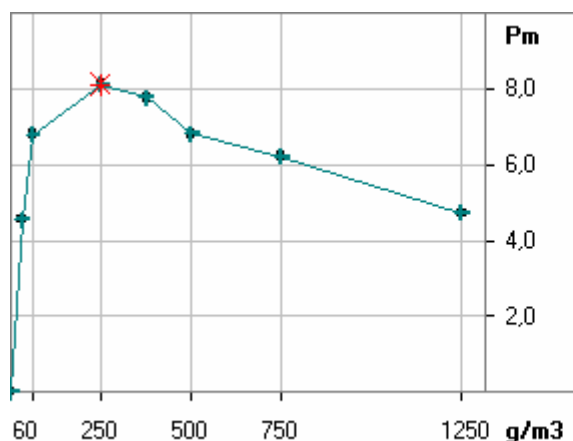
stearate de magnesium + 14,2 % vol d'éthanol

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]
(1) 2	350	8,9	1338	23	60
(1) 3	250	8,6	1126	31	60
(1) 4	60	7,9	425	45	59
(-) 5	30	,0	0	0	60
(1) 6	30	6,4	166	71	60
(1) 7	500	7,8	922	33	60
(1) 8	425	9,8	1580	21	60
(1) 12	750	5,9	461	63	60
(-) 13	10	8,1	640	39	59
(1) 14	1250	4,7	279	94	59

Sample:

Stéarate de Mg + 20,4 % vol EtOH

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,1** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **992** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **269** m·bar / s



? / K041019B.XYZ

Stéarate de Mg + 20,4 % vol EtOH

(series)	Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test	[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]

(1)	2	0	,0	0	37	60
(1)	3	30	4,6	65	145	59
(1)	4	60	6,8	423	37	59
(1)	5	250	8,1	979	21	59
(1)	6	375	7,8	992	27	60
(1)	7	500	6,8	711	44	59
(1)	8	750	6,2	475	71	59
(1)	9	1250	4,7	244	94	59

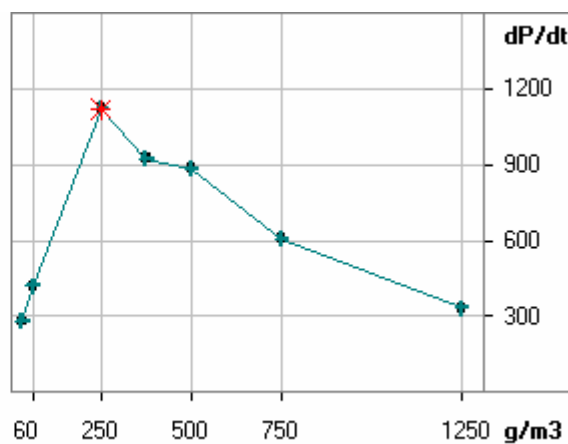
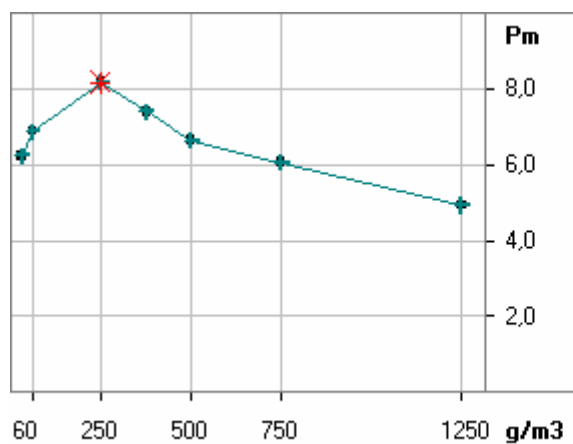
Blanc 0 mL EtOH

? / K041019B.XYZ

Sample:

Stéarate de Mg + 24,5% vol Ethanol

Max. explosion pressure: P_{max} = **8,2** bar
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max}$ = **1122** bar / s
 Product specific constant: K_{max} = **305** m·bar / s



? / K041021B.XYZ

Stéarate de Mg + 24,5% vol Ethanol

(series)		Conc.	Pm	dP/dt	t1	tv eff
Test		[g/m3]	[bar]	[bar/s]	[ms]	[ms]
(-)	5	0	1, 5	15	188	59
(1)	6	30	6, 2	280	59	59
(1)	7	60	6, 9	418	49	59
(1)	8	250	8, 2?	1122	20	59
(1)	9	375	7, 4	924	29	59
(1)	10	500	6, 6	886	38	59
(1)	11	750	6, 1	607	57	59
(1)	12	1250	4, 9	333	80	59

ANNEXE 26 : Explosions des inflammateurs sans poussières

Sample:

Inflammateurs

? / K060904a4.xyz

Inflammateurs

(series) Test	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	t1 [ms]	tv eff [ms]	
(1) 4	0	2,4	0	90	60	4 allumeurs seuls
(1) 6	0	0,5	0	44	59	1 allumeurs
(1) 7	0	1,2	0	43	59	2 allumeurs
(1) 8	0	1,7	0	61	60	3 allumeurs
(1) 15	0	0,6	0	41	59	1alum bis
(1) 17	0	3,3	0	90	60	6 allum sans T 80A
(1) 18	0	3,3	0	55	59	6 allum 80A
(1) 19	0	2,5	0	54	59	5 allum 80A
(1) 20	0	2,1	0	41	59	4 alum avec 80 A
(1) 38	0	0,2	0	49	59	2 inf de 500 J
(1) 39	0	0,3	0	50	59	1 inf 2.5kJ
(1) 40	0	0,8	0	44	59	1 inf 5kJ+1 inf 2.5

ANNEXE 27 :
Détermination des
paramètres cinétiques à
partir des courbes
d'analyses
thermogravimétriques en
isotherme

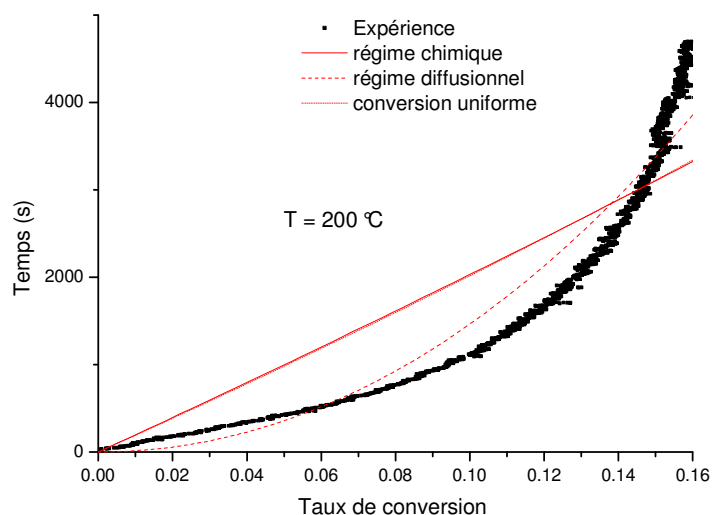


Figure A26-1. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Régime chimique : $t = 58846 * [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s) $R^2 = 0,73$
- Régime Diffusionnel : $t = 419285 * [1 - 3*(1-X)^{2/3} + 2*(1-X)]$ (s) $R^2 = 0,92$
- Conversion uniforme : $t = -19150 * \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,73$

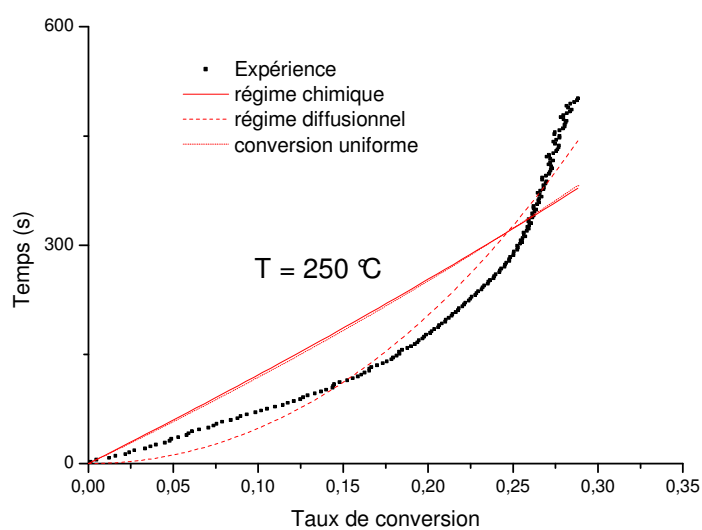


Figure A26-2. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Régime chimique : $t = 3530 * [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s) $R^2 = 0,82$
- Régime Diffusionnel : $t = 13875 * [1 - 3*(1-X)^{2/3} + 2*(1-X)]$ (s) $R^2 = 0,96$
- Conversion uniforme : $t = -1125 * \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,73$

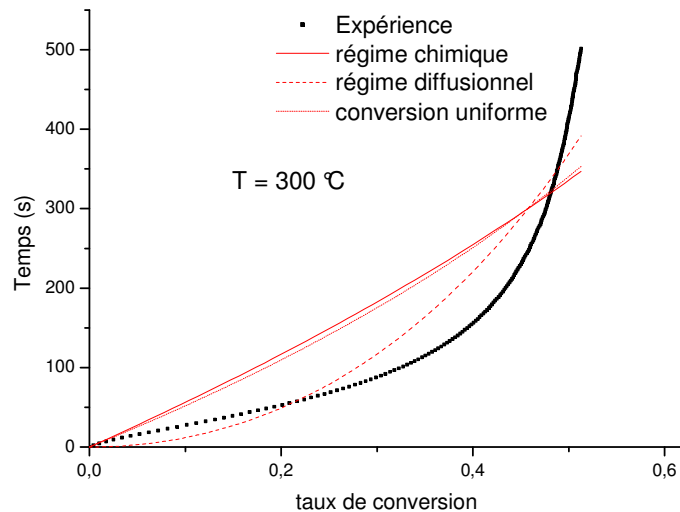


Figure A26-3. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 300\text{ °C}$.

- Régime chimique : $t = 1627 * [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s) $R^2 = 0,71$
- Régime Diffusionnel : $t = 3350 * [1 - 3 * (1-X)^{2/3} + 2 * (1-X)]$ (s) $R^2 = 0,88$
- Conversion uniforme : $t = -490 * \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,73$

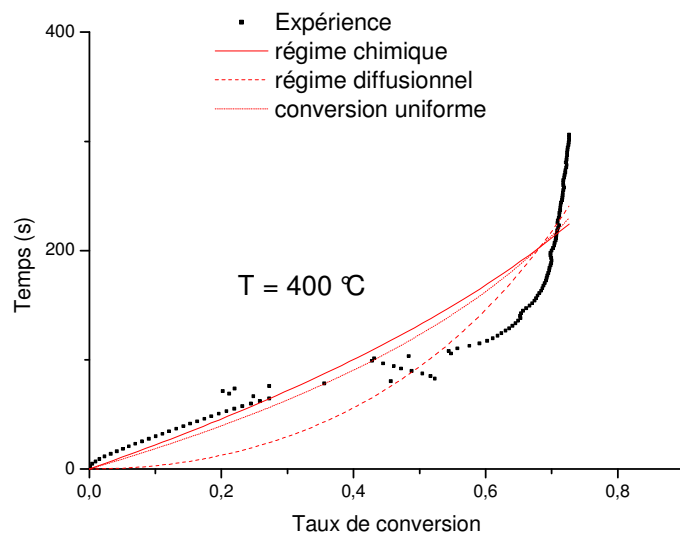


Figure A26-4. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 400\text{ °C}$.

- Régime chimique : $t = 640 * [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s) $R^2 = 0,83$
- Régime Diffusionnel : $t = 850 * [1 - 3 * (1-X)^{2/3} + 2 * (1-X)]$ (s) $R^2 = 0,86$
- Conversion uniforme : $t = -180 * \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,85$

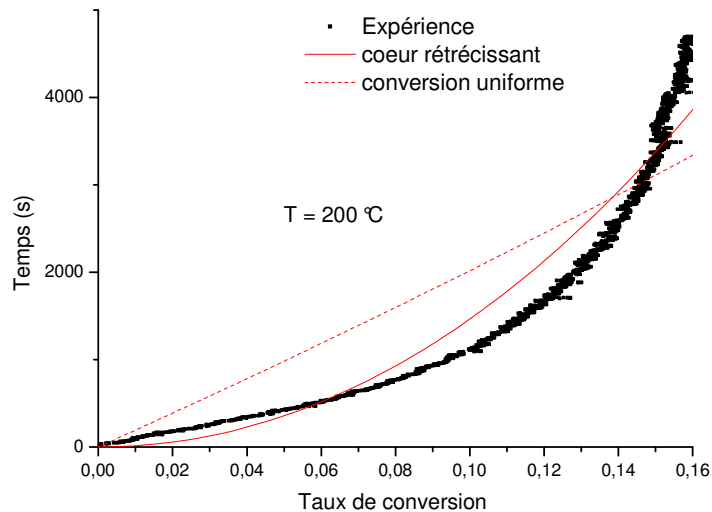


Figure A26-5. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

-Cœur rétrécissant : $t = 5 \cdot 10^{-16} \cdot X + 419285 \cdot [1 - 3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)] + 10^{-15} \cdot [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s)
 $R^2 = 0,92$

-Conversion uniforme : $t = -19150 \cdot \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,73$

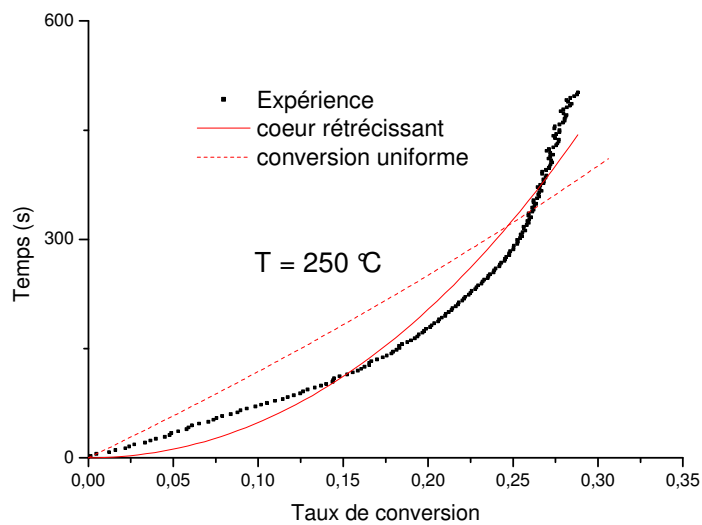


Figure A26-6. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

-Cœur rétrécissant : $t = 10^{-17} \cdot X + 13875 \cdot [1 - 3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)] + 10^{-17} \cdot [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s)
 $R^2 = 0,96$

-Conversion uniforme : $t = -1125 \cdot \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,83$

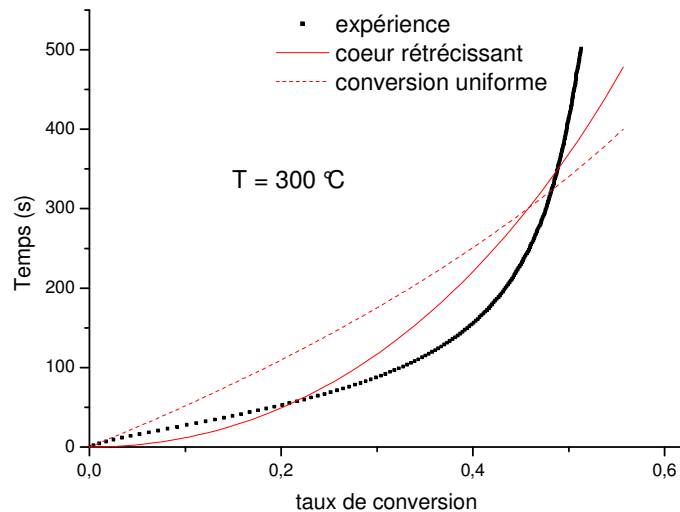


Figure A26-7. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 300\text{ °C}$.

-Cœur rétrécissant : $t = 5 \cdot 10^{-18} \cdot X + 3350 \cdot [1 - 3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)] + 10^{-18} \cdot [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s)
 $R^2 = 0,88$

-Conversion uniforme : $t = -490 \cdot \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,73$

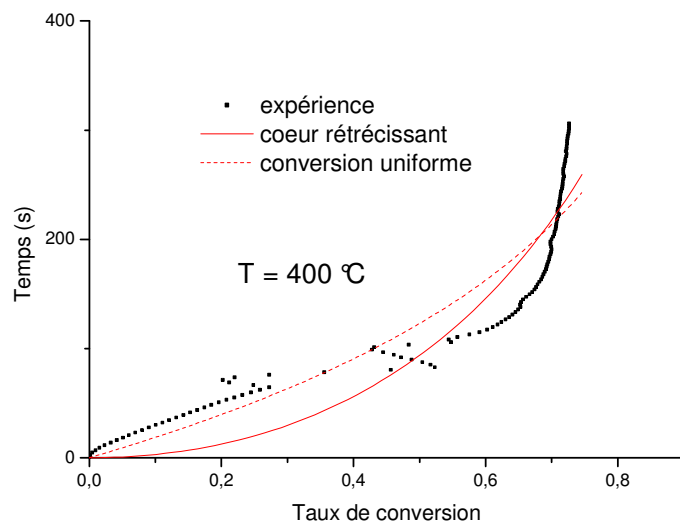


Figure A26-8. Tracés du temps en fonction du taux de conversion pour différents mécanismes réactionnels $T = 400\text{ °C}$.

-Cœur rétrécissant : $t = 10^{-18} \cdot X + 850 \cdot [1 - 3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)] + 10^{-18} \cdot [1 - (1-X)^{1/3}]$ (s)
 $R^2 = 0,86$

-Conversion uniforme : $t = -180 \cdot \ln(1-X)$ (s) $R^2 = 0,85$

ANNEXE 28 :
Détermination des
paramètres cinétiques à
partir des courbes de
thermogravimétrie avec
rampes de température

Température °C	$\beta = 5$ °C.min ⁻¹	$\beta = 10$ °C.min ⁻¹	$\beta = 25$ °C.min ⁻¹	$\beta = 50$ °C.min ⁻¹	Vague
250	0,238	0,139	0,016	0,001	Vague 1
260	0,281	0,204	0,074	0,007	
270	0,322	0,253	0,148	0,041	
280	0,367	0,302	0,214	0,102	
290	0,413	0,357	0,271	0,178	
300	0,455	0,418	0,329	0,246	
310	0,491	0,473	0,397	0,311	
320	0,521	0,513	0,472	0,380	
330	0,546	0,543	0,554	0,454	
340	0,569	0,567	0,591	0,525	
350	0,588	0,588	0,607	0,588	
400	0,66	0,66	0,672	0,683	Vague 2
410	0,673	0,671	0,683	0,692	
420	0,686	0,682	0,692	0,701	
430	0,7	0,694	0,702	0,710	
440	0,716	0,705	0,710	0,719	
450	0,732	0,717	0,719	0,727	
460	0,752	0,731	0,729	0,736	
470	0,775	0,745	0,739	0,745	
480	0,801	0,762	0,75	0,756	
490	0,831	0,782	0,762	0,763	
500	0,863	0,805	0,775	0,774	
510	0,894	0,831	0,791	0,786	
520	0,920	0,858	0,809	0,8	
530	0,942	0,885	0,831	0,817	
540	0,956	0,909	0,853	0,836	
550	0,966	0,93	0,874	0,857	
560	0,971	0,948	0,896	0,877	
570	0,975	0,961	0,915	0,895	

Tableau A27-1. Taux de conversion correspondant à différentes températures pour plusieurs rampes de températures.

Taux de conversion	$\beta = 5$ $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	$\beta = 10$ $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	$\beta = 25$ $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	$\beta = 50$ $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	Vague
0,25	253	269	286	301	Vague 1
0,3	265	280	295	308	
0,35	276	289	303	316	
0,4	287	297	320	323	
0,45	299	306	317	330	
0,5	313	316	323	336	
0,55	331	333	330	344	
0,69	423	427	418	407	Vague 2
0,71	437	444	440	430	
0,73	449	460	461	453	
0,75	459	473	480	477	
0,77	468	484	496	497	
0,79	476	494	509	513	
0,81	483	502	520	526	
0,83	490	510	530	537	
0,85	496	518	539	547	
0,87	502	525	548	556	
0,89	509	532	557	567	

Tableau A27-2. Température ($^{\circ}\text{C}$) correspondant à différents taux de conversion pour plusieurs rampes de températures.

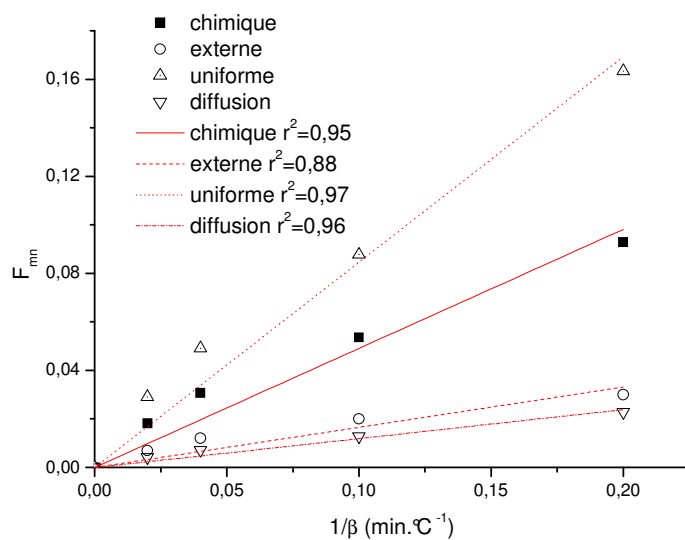


Figure A27-1. Détermination du mécanisme réactionnel à partir des courbes de thermogravimétrie avec rampe de température. $480^{\circ}\text{C} < T < 490^{\circ}\text{C}$.

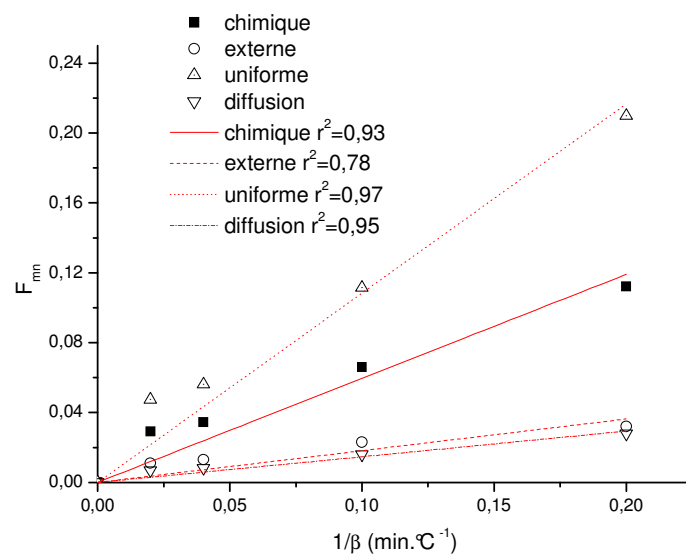


Figure A27-2. Détermination du mécanisme réactionnel à partir des courbes de thermogravimétrie avec rampe de température. 490 °C < T < 500 °C.

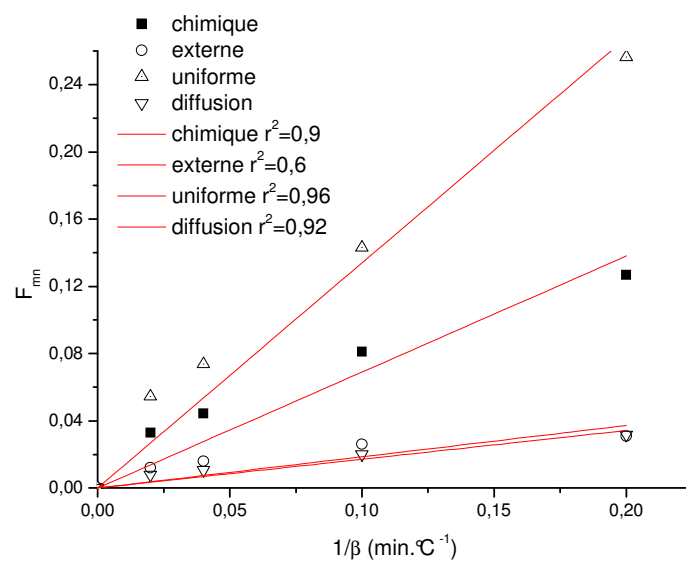


Figure A27-3. Détermination du mécanisme réactionnel à partir des courbes de thermogravimétrie avec rampe de température. 500 °C < T < 510 °C.

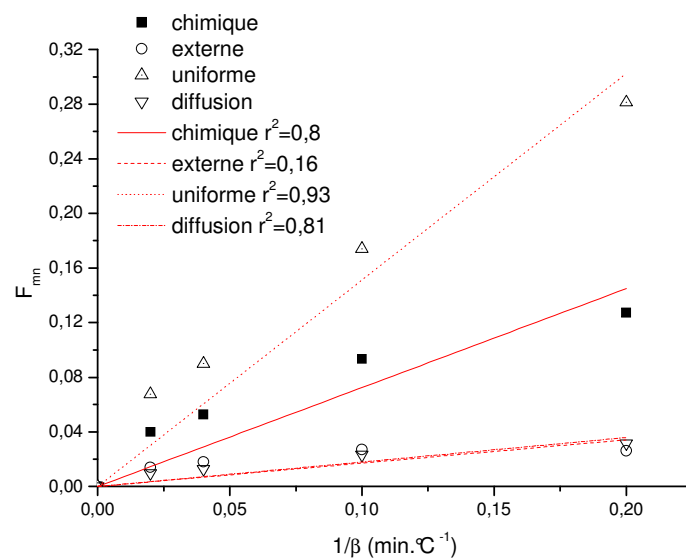


Figure A27-4. Détermination du mécanisme réactionnel à partir des courbes de thermogravimétrie avec rampe de température. $510\text{ °C} < T < 520\text{ °C}$.

ANNEXE 29 : Code de calcul Matlab

Programme principal (inflammateurs seuls)

```
% indiquer le chemin du module
p=path;
path('c:\applimatlab\mamdou',p);

% définition des variables
global n Qs Tp U A toc etalon10 top pression10

% charger dans le programme les courbes de température et de pression
obtenues expérimentalement
load('etalon10')
load('pression10')

% les différentes données
n=0.84;
Tp=293;
A=0.328;
Qs=10000;
top=0.001;

%initialisation de coefficient de transfert U et du temps de réponse toc
param0=[100;5];

%Détermination de U et toc en minimisant la fonction erreur
res=fminsearch('erreur',param0);
U=res(1)
toc=res(2)
% domaine et pas d'intégration
tspan=etalon10(:,1);

%conditions initiales
X0=[293;293;293];

%intégration
[t,y]=ode23s(@bilans,tspan,X0);
P=y(:,1)/293;
Tgaz=y(:,1)-273;
Tsonde=y(:,2)-273;
Tparoi=y(:,3)-293;

% Tracé des résultats
figure
plot(t,Tgaz,t,Tsonde,t,etalon10(:,2),t,Tp)
tt=pression10(:,1);
figure
plot(t,P,tt,pression10(:,2))
```

module bilans

```
function sd=bilans(t,x)
% x(1) = Tg température du gaz, x(2) = Tc temperature de la sonde, x(3) =
% Ts temperature de la paroi
global n Qs Tp U A toc etalon10 top pression10

% capacité calorifique du gaz
mcp=n*Cv(x(1));
```

```
% Ecriture des différentes équations
mcp=n*Cv(x(1));
dTGdt=Qs*delta(t)/mcp-(x(1)-x(3))*U*A/mcp;
dTpdt=(x(1)-x(3))*U*A/(11.4*460);

% relation entre Tgaz et Tsonde, toc étant le temps de réponse du capteur
dTcdt=(x(1)-x(2))/toc;

sd=[dTGdt;dTcdt;dTstdt];
```

module capacité calorifique

```
function sd=Cv(T)

% combinaison entre le Cv de l'oxygène et celui de l'azote
sd=0.8*(19.279+4.147e-3*T-0.206e-6.*T.*T)+0.2*(18.264+9.456e-3*T-3.001e-6.*T.*T);
```

module puissance dissipée par les inflammateurs

```
function sd=delta(t)

% toute l'énergie des inflammateurs se dissipe en 50 ms
if t<=0.05
    sd=1/0.05;
else
    sd=0;
end
```

module erreur

```
function sd=erreur(param)
global n Qs Tp U A toc etalon10 pression10

%param(1) = U, param(2)=toc
U=param(1);
toc=param(2);

%la fonction erreur est calculée soit à partir de la température, soit à
partir de la pression
tspan=pression10(:,1);
% tspan = etalon10(:,1);
X0=[293;293;293];
[t,y]=ode23s(@bilans,tspan,X0);
Tsonde=y(:,2)-273;
P = y(:,1)/293;

%définition de l'erreur
%e=1-Tsonde./etalon10(:,2);
e=1-P./pression10(:,2);
er=e.^2;

%somme des carrés des erreurs
sd=sum(sum(er));
```

Programme principal sucre

```
% indiquer le chemin du module
p=path;
path('C:\program files\matlab701\work',p);

% définition des variables
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt rho M h Qs deltat sucre250 i D

% charger la courbe de pression expérimentale
load('sucre250')

%Données
n = 1;
h =1000;
deltaH = 5614000;
M = 0.342;
rho = 1500;

% entrer les données
nc0 = input('nombre de moles initial du combustibles = ');
r0 = input('rayon des particules = ');

%initialisation des paramètres cinétiques A et E
param0=[400;15000];

%Détermination de A et E en minimisant la fonction erreur
res=fminsearch('erreur',param0);
A=res(1)
E=res(2)

% domaine et pas d'intégration
tinteg=[0:0.001:0.1];

%conditions initiales
x0=[0;290;100000];

%intégration
[tt,y]=ode23s('vdp',tinteg,x0);

%calcul de dP/dt
D(1) = 0;
for i=2:101
    D(i) = (y(i,3)-y(i-1,3))/100;
End

% Tracé de la conversion, la pression, la vitesse de montée en pression et
la température.
t=sucre250(:,1);
P = 100000*sucre250(:,2);
subplot(3,1,1)
plot(tt,y(:,2),ttt,T)
subplot(3,1,2)
plot(tt,D)
subplot(3,1,3)
plot(tt,y(:,3),t,P)
```

module sucre

```
% création d'une fonction du temps, du taux de conversion, de la
température et de la pression
function sd = vdp(t,y)

% définition des variables
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt rho M h Qs deltat sucre250 i D

%definition des différents nombres de moles
nc = nc0*(1-y(1));
nO2 = 0.164-12*nc0*y(1);
nCO2 = 12*nc0*y(1);
neau = 11*nc0*y(1);
nN2 = 0.656;
ngaz =nO2+nN2+neau+nCO2;

% nombre de moles dans une particule
nc0p = (4*3.14*rho*r0^3)/(3*M);

%chaleur latente de l'eau et énergie des inflammateurs
lemdaeau = 40617;
Qs=10000;

%expression des capacités calorifiques
Cpeau = 4.18*(7.136+2.64e-3*y(2)+0.0459e-6*y(2)^2)/1.4;
CpO2 = 4.18*(6.117+3.167e-3*y(2)-1.005e-6*y(2)^2)/1.4;
CpCO2 = 4.18*(6.339+10.14e-3*y(2)-3.415e-6*y(2)^2)/1.4;
CpN2 = 4.18*(6.457+1.389e-3*y(2)-0.069e-6*y(2)^2)/1.4;
%CpCO = 4.18*(6.350+1.811e-3*y(2)-0.2675e-6*y(2)^2)/1.4;
Cp = (nO2*CpO2+nCO2*CpCO2+neau*Cpeau+nN2*CpN2)/ngaz;

% constante cinétique suivant la loi d'arrhenius
k = (A*exp(-E/(8.314*y(2)))));

%création de la fonction sd
% cas du modèle à conversion uniforme
dXdT = (1/12)*k*(1-y(1))*(nO2/0.02)^n;

%cas du régime chimique
dXdT = (4*3.14*r0^2/(12*nc0p))*(1-y(1))^(2/3)*k*(nO2/0.02)^n;

% cas du régime transfert externe
%dXdT = (4*3.14*r0^1.5/(12*nc0p))*(1-y(1))^(1/6)*k*(nO2/0.02);

% bilan de chaleur
dTdt = ((nc0*(deltaH-11*lemdaeau))*dXdT-h*0.328*(y(2)-
290)+Qs*deltat)/(ngaz*Cp+490*nc0*(1-y(1)));

% équation des gaz parfaits
dPdt = (8.314/0.02)*(ngaz*dTdt+y(2)*11*nc0*dXdT);

% fonction sd qui est résolu par le programme principal
sd = [dXdT ; dTdt ; dPdt];
```

module puissance dissipée par les inflammateurs

```
function sd=delta(t)

% toute l'énergie des inflammateurs se dissipe en 50 ms
if t<=0.05
    sd=1/0.05;
else
    sd=0;
end
```

module erreur

```
function sd=erreur(param)
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt rho M h Qs deltat sucre250 i D

%param(1) = A, param(2)=E
A=param(1);
E=param(2);

%la fonction erreur est calculée à partir de la pression
tspan=sucre250(:,1);
x0=[0;290;100000];
[tt,y]=ode23s('vdp',tspan,x0);
Pgaz=y(:,3)/100000;

%définition de l'erreur
e=1-Pgaz./sucre250(:,2);
er=e.^2;

%somme des carrés des erreurs
sd=sum(sum(er));
```

Programme principal polyéthylène

```
% indiquer le chemin du module
p=path;
path('C:\program files\matlab701\work',p);

% définition des variables
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt M m rho Qs pe1500 i D

% charger la courbe de pression expérimentale
load('pe1500')

%données
n = 1;
deltaH = 42000000;
M = 300; %kg/mol
rho = 905;

% entrer les données
m = input('masse initiale du combustibles (kg)= ');
r0 = input('rayon des particules = ');

%initialisation des paramètres cinétiques A et E
param0=[0.001;10000];

%Détermination de A et E en minimisant la fonction erreur
res=fminsearch('erreur',param0);
A=res(1)
E=res(2)

% domaine et pas d'intégration
tinteg=[0:0.001:0.3];

%conditions initiales
x0=[0;290;100000];

%intégration
[tt,y]=ode23s('pe',tinteg,x0);

%calcul de dP/dt
D(1) = 0;
for i=2:301
    D(i) = (y(i,3)-y(i-1,3))/100;
End

% Tracé de la conversion, la pression, la vitesse de montée en pression et
la température.
t=pe1500(:,1);
P = 100000*pe1500(:,2);
subplot(3,1,1)
plot(tt,y(:,2),ttt,T)
subplot(3,1,2)
plot(tt,D)
subplot(3,1,3)
plot(tt,y(:,3),t,P)
```

Module Polyéthylène

```
% création d'une fonction du temps, du taux de conversion, de la
température et de la pression
function sd = pe(t,y)

%définition des variables
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt M m rho Qs pe1500 i D

%definition des différents nombres de moles
nc0 = m/M;
nc = nc0*(1-y(1));
nO2 = 0.164-(3*M/0.028)*nc0*y(1);
nCO2 = (M/0.014)*nc0*y(1);
neau = (M/0.014)*nc0*y(1);
nN2 = 0.656;
ngaz = nO2+nN2+neau+nCO2;

%chaleur latente de l'eau et énergie des inflammateurs
lemdaeau = 40617;
Qs=10000;

%expression des capacités calorifiques
Cpeau = 4.18*(7.136+2.64e-3*y(2)+0.0459e-6*y(2)^2)/1.4;
CpO2 = 4.18*(6.117+3.167e-3*y(2)-1.005e-6*y(2)^2)/1.4;
CpCO2 = 4.18*(6.339+10.14e-3*y(2)-3.415e-6*y(2)^2)/1.4;
CpN2 = 4.18*(6.457+1.389e-3*y(2)-0.069e-6*y(2)^2)/1.4;
Cp = (nO2*CpO2+nCO2*CpCO2+neau*Cpeau+nN2*CpN2)/ngaz;

%création de la fonction sd

% constante cinétique suivant la loi d'arrhenius
k = (A*exp(-E/(8.314*y(2)))));

% cas du modèle à conversion uniforme
dXdt = (28/3*M)*k*(1-y(1))*(nO2/0.02)^n;

%cas du régime chimique
dXdt = (0.028/(rho*r0))*(1-y(1))^(2/3)*k*(nO2/0.02)^n;

% bilan de chaleur
dTdt = ((nc0*(M*deltaH-M*lemdaeau/0.014))*dXdt-1000*0.328*(y(2)-
290)+Qs*delta(t))/(ngaz*Cp);

% équation des gaz parfaits
dPdt = (8.314/0.02)*(ngaz*dTdt+y(2)*M*nc0*dXdt/0.028);

% fonction sd qui est résolu par le programme principal
sd = [dXdt ; dTdt ; dPdt];
```

module puissance dissipée par les inflammateurs

```
function sd=delta(t)

% toute l'énergie des inflammateurs se dissipe en 50 ms
if t<=0.05
    sd=1/0.05;
else
    sd=0;
end
```

module erreur

```
function sd=erreur(param)
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt M m rho Qs pe1500 i D

%param(1) = A, param(2)=E
A=param(1);
E=param(2);

%la fonction erreur est calculée à partir de la pression
tspan=pe1500(:,1);
x0=[0;290;100000];
[tt,y]=ode23s('pe',tspan,x0);
Pgaz=y(:,3)/100000;

%définition de l'erreur
e=1-Pgaz./pe1500(:,2);
er=e.^2;

%somme des carrés des erreurs
sd=sum(sum(er));
```

Programme principal aluminium

```
% indiquer le chemin du module
p=path;
path('C:\program files\matlab701\work',p);

% définition des variables
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt rho M Qs alu3000 i D

% charger la courbe de pression expérimentale
load('alu3000')

%Données
n = 1;
deltaH = 836000;
M = 0.027;
rho = 2700;

% entrer les données
nc0 = input('nombre de moles initial du combustibles = ');
r0 = input('rayon des particules = ');

%initialisation des paramètres cinétiques A et E
param0=[1;10000];

%Détermination de A et E en minimisant la fonction erreur
res=fminsearch('erreur',param0);
A=res(1)
E=res(2)

% domaine et pas d'intégration
tinteg=[0:0.001:0.1];

% conditions initiales
x0=[0.00001;290;100000];

% intégration du module al
[tt,y]=ode23s('al',tinteg,x0);

%calcul de dP/dt
D(1) = 0;
for i=2:101
    D(i) = (y(i,3)-y(i-1,3))/100;
End

% Tracé de la conversion, la pression, la vitesse de montée en pression et
la température.
t=al3000(:,1);
P = 100000*al3000(:,2);
subplot(3,1,1)
plot(tt,y(:,2),ttt,T)
subplot(3,1,2)
plot(tt,D)
subplot(3,1,3)
plot(tt,y(:,3),t,P)
```

Module aluminium

```
% création d'une fonction du temps, du taux de conversion, de la
température et de la pression
function sd = al(t,y)

% définition des variables
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt rho M Qs alu3000 i D

%definition des différents nombres de moles
nc = nc0*(1-y(1));
nO2 = 0.164-0.75*nc0*y(1);
%nC02 = 12*nc0*y(1);
%neau = 11*nc0*y(1);
nN2 = 0.656;
ngaz =nO2+nN2;

% nombre de moles dans une particule
nc0p = (4*3.14*rho*r0^3)/(3*M);

%énergie des inflammateurs
Qs=10000;

%expression des capacités calorifiques
CpO2 = 4.18*(6.117+3.167e-3*y(2)-1.005e-6*y(2)^2)/1.4;
CpN2 = 4.18*(6.457+1.389e-3*y(2)-0.069e-6*y(2)^2)/1.4;
Cp = (nO2*CpO2+nN2*CpN2)/ngaz;
%création de la fonction sd
k = (A*exp(-E/(8.314*y(2))));

% régime chimique
dXdT = (4*4*3.14*r0^2/(3*nc0p))* (1-y(1))^(2/3)*k*(nO2/0.02)^n;

% régime de transfert externe
%dXdT = (4*4*3.14*r0^1.5/(3*nc0p))*k*(nO2/0.02)^n;

% régime diffusionnel
%dXdT =(4*M/(rho*r0^2))*(((1-y(1))^(1/3))*k*(nO2/0.02)^n)/(1-(1-
y(1))^(1/3));

% bilan de chaleur
dTdt = ((nc0*deltaH)*dXdT-1000*0.328*(y(2)-
290)+Qs*delta(t))/(ngaz*Cp+25*nc0*(1-y(1))+38*nc0*y(1));

% équation des gaz parfaits
dPdt = (8.314/0.02)*(ngaz*dTdt-y(2)*0.75*nc0*dXdT);

% fonction sd qui est résolu par le programme principal
sd = [dXdT ; dTdt;dPdt];
```

module puissance dissipée par les inducteurs

```
function sd=delta(t)

% toute l'énergie des inducteurs se dissipe en 50 ms
if t<=0.05
    sd=1/0.05;
else
    sd=0;
end
```

module erreur

```
function sd=erreur(param)
global nc0 r0 A E n deltaH dPdt rho M Qs alu3000 i D

%param(1) = A, param(2)=E
A=param(1);
E=param(2);

%la fonction erreur est calculée à partir de la pression
tspan=alu3000(:,1);
x0=[0;290;100000];
[tt,y]=ode23s('al',tspan,x0);
Pgaz=y(:,3)/100000;

%définition de l'erreur
e=1-Pgaz./alu3000(:,2);
er=e.^2;

%somme des carrés des erreurs
sd=sum(sum(er));
```

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Pierre GUIGON, Professeur, Université de Technologie de Compiègne, Compiègne

Monsieur Bernard VEYSSIERE, Directeur de Recherche, Université de Poitiers, Futuroscope Chasseneuil

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur TRAORE Mamadou

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétrique et relation entre
la cinétique de combustion et la violence de l'explosion".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés et des produits »

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre, le 19 mars 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

