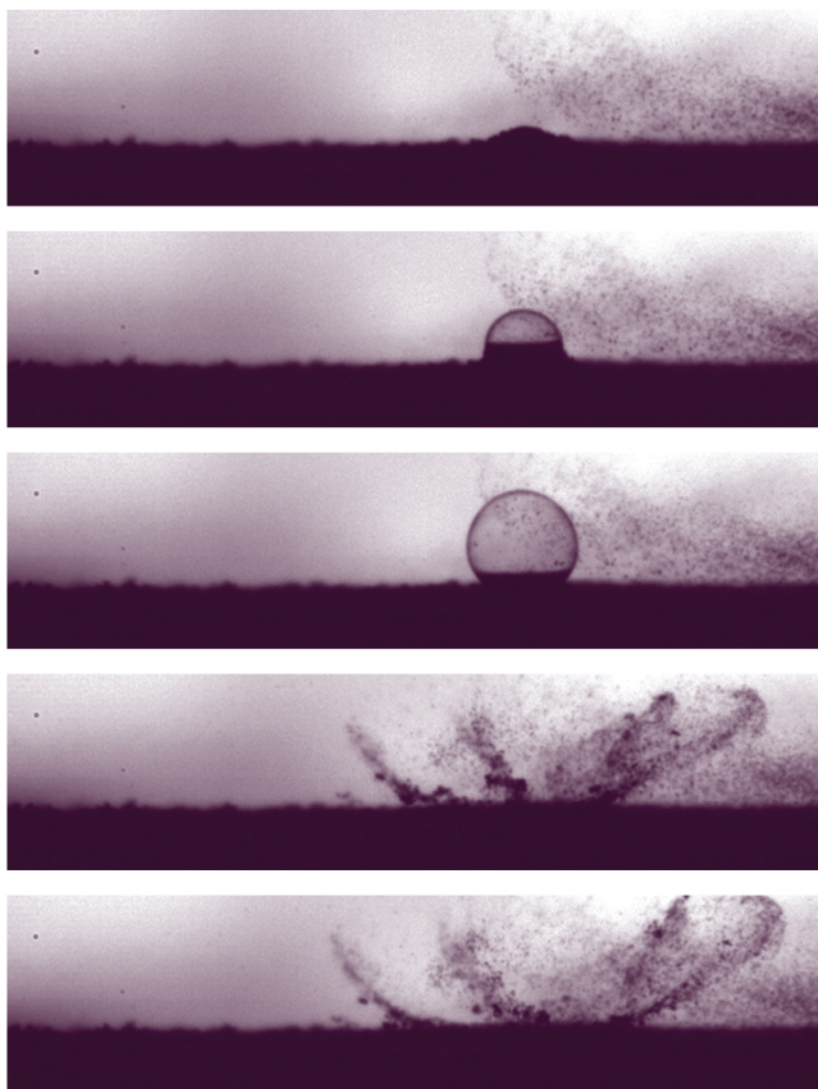


Mémoire d'habilitation à diriger des recherches

Impact des aérosols émis lors d'un incendie sur le confinement des installations nucléaires

François-Xavier OUF



Éditorial

L'habilitation à diriger les recherches (HDR) est un diplôme délivré par un établissement universitaire. Pour un chercheur, elle constitue la consécration d'un cycle – typiquement d'une dizaine d'années – d'activité de recherche remarquable dans son domaine et une double reconnaissance : bien sûr, celle de l'atteinte d'un haut niveau scientifique, mais surtout celle de la capacité à impulser un ensemble cohérent de travaux, articulés au service d'un défi scientifique. Cette reconnaissance renforce également l'aptitude à encadrer des étudiants en formation doctorale ou postdoctorale. Elle est précieuse tant pour les chercheurs que pour l'Institut, compte tenu de sa volonté de multiplier les configurations de partenariat où la vision scientifique à moyen terme joue un rôle déterminant.

Le travail présenté dans ce treizième numéro de la collection HDR a été réalisé par François-Xavier OUF. Il concrétise la volonté d'une mise en lumière des travaux de recherche de l'Institut, attendue par différentes parties prenantes de la gestion des risques nucléaires et radiologiques, et s'adresse plus largement à la communauté académique.

Illustration en page de couverture :

formation d'une bulle à la surface du PMMA lors de sa dégradation thermique, de son expansion, de son éclatement et de la mise en suspension de particules induite par cet éclatement (la durée entre deux photographies consécutives est de 5 ms).

Université de Rouen
Habilitation à diriger les recherches
(HDR)

Impact des aérosols émis lors d'un incendie sur le confinement des installations nucléaires

5 février 2016

François-Xavier OUF
Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire

Composition du jury :

Rapporteurs :

Laurence LECOQ
Gerhard KASPER
Sylvain PICAUD

Professeur/École des mines de Nantes
Professeur/Karlsruher Institut für Technologie
Directeur de recherche/Utinam UMR 6213

Membres :

Karine SELLEGRI
Alexis COPPALLE
James-Brian MITCHELL
Claude ROZE

Directeur de recherche/LaMP Aubière
Professeur/Insa de Rouen, CORIA UMR 6614
Professeur/université de Rennes I
Professeur/université de Rouen, CORIA 6614

ISBN 978-2-9545237-9-8

©2018, IRSN. Tous droits réservés.

Sommaire

Chapitre 1

Introduction	7
--------------	---

Chapitre 2

Mise en suspension de particules radioactives lors d'un incendie	13
2.1 Position du problème et stratégie de recherche	13
2.2 État de l'art	19
2.3 Travaux réalisés sur la phénoménologie de la mise en suspension	21
2.3.1 Analyse macroscopique des phénomènes de mise en suspension lors de feux de polymères	22
2.3.2 Étude par vélocimétrie d'imagerie de particules de la mise en suspension	25
2.3.3 Analyse microscopique du mécanisme de bullage du PMMA	27
2.4 Modèle de mise en suspension en cas de dégradation thermique de polymère	32
2.4.1 Modélisation de la dégradation thermique à l'aide du code ThermaKin	33
2.4.2 Piégeage des particules	33
2.4.3 Mise en suspension par bullage	35
2.4.4 Remise à disposition des particules piégées et bilan de masse	37
2.4.5 Entraînement des particules mises en suspension	38
2.5 Validation expérimentale du modèle de mise en suspension : l'installation Artémis	40
2.6 Expérimentations à grande échelle	42
2.6.1 Caractéristiques des foyers de type boîtes à gants	43
2.6.2 Méthodologie expérimentale de détermination de la fraction mise en suspension à grande échelle	45
2.7 Perspectives	48

Chapitre 3

Production d'aérosols carbonés par procédés de combustion	51
3.1 Position du problème et stratégie de recherche	51
3.2 État de l'art	52
3.3 Protocole d'analyse morphologique des aérosols émis lors d'un incendie	56
3.3.1 Validation d'un protocole d'échantillonnage	56
3.3.2 Validation d'un protocole d'analyse d'images	59
3.3.3 Caractérisation en ligne de la morphologie	64
3.3.3.1 Analyse intrusive	65
3.3.3.2 Analyse <i>in situ</i>	68
3.4 Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie	70
3.4.1 Approche analytique	70
3.4.2 Transposition à l'échelle réelle	72

3.5	Production de suies de propriétés physico-chimiques réalistes et maîtrisées	76
3.5.1	Générateur d'agrégats de nanoparticules carbonées par électro-érosion GFG 1000	76
3.5.2	Générateur de suies par flamme de diffusion propane/air MiniCAST 5201	77
3.5.3	Dispersion de suies réalistes d'incendie	78
3.6	Application à d'autres sources de nanoparticules agrégées	82
3.7	Perspectives de développement	85

Chapitre 4

	Comportement physico-chimique des aérosols émis lors d'un incendie	87
4.1	Position du problème et stratégie de recherche	87
4.2	Modèle d'agglomération	90
4.3	Comportement thermophorétique des agrégats	92
4.4	Colmatage des filtres à très haute efficacité par des suies	98
4.4.1	Modèle empirique de colmatage	99
4.4.2	Modèle phénoménologique de colmatage	109
4.4.2.1	Pénétration des agrégats dans le média filtrant	110
4.4.2.2	Dépôt de nanoparticules à la surface du média et perte de charge associée	111
4.4.3	Perspectives	116
4.5	Charge électrique des agrégats	120
4.6	Réactivité des aérosols émis lors d'un incendie	122
4.6.1	Ratio OC/TC	122
4.6.2	Caractérisation de la composition de surface des suies	128
4.6.3	Oxydation des suies	132
4.6.4	Sorption de l'eau sur les suies d'incendie	138
4.7	Perspectives de développement	143

Chapitre 5

	Conclusions et perspectives	145
--	-----------------------------	-----

Chapitre 6

	Présentation personnelle	149
6.1	<i>Curriculum vitae</i>	149
6.2	Publications	156
6.2.1	Articles dans des revues spécialisées internationales avec comité de lecture	156
6.2.2	Colloques avec actes et comité de lecture	158
6.2.3	Conférences et séminaires sur invitation	158

	Bibliographie	161
--	---------------	-----

Chapitre 1

Introduction

Depuis sa découverte il y a plus de 800 000 ans, le feu est un sujet d'émerveillement et de préoccupation pour l'homme. D'abord craint, puis adulé et aujourd'hui étudié dans le détail, le feu et les procédés de pyrolyse/combustion qui lui sont associés sont à l'origine de nombreux développements et d'évolution de l'humanité. Sans sa domestication, nul doute que l'humanité n'aurait pu atteindre le niveau actuel de connaissance et de développement qui la caractérise. Les suies produites par le feu ont été employées dès les âges les plus anciens et ce, dans diverses applications allant de l'art (utilisation du noir de fumée pour les peintures rupestres puis du bistre ou suie détrempe de bois dès le Moyen Âge dans les enluminures puis par Rembrandt au XVII^e siècle ou encore au XVIII^e siècle par Fragonard) jusqu'à la production de nanoparticules ou des nanotubes de carbone par des procédés de pyrolyse laser ou des procédés complexes, en vue de leur application à de très nombreux domaines, tout au long du XX^e et plus encore au XXI^e siècle.

Au-delà de son utilisation artistique ou industrielle, la réelle prise en compte de la nocivité de ces particules a été plus tardive. Ce n'est que depuis les travaux de Frewen (Frewen, 1761) que la communauté scientifique s'est réellement intéressée à l'impact toxicologique des fumées et, dans une moindre mesure, des particules solides produites lors de ces événements. Depuis ces premiers développements, le nombre d'études et recherches ayant porté sur la toxicité des particules issues de procédés de combustion est considérable et nous ne pouvons proposer ici une synthèse de celles-ci. En ce qui concerne plus spécifiquement les incendies, les travaux réalisés ces dernières années (Rhodes, Smith et Stec, 2011 ; Stec et Hull, 2011 ; Stec, Hull, Blomqvist et Simonson-McNamee, 2010) ont démontré toute la nécessité de caractériser aussi finement que possible à la fois la taille, la forme mais aussi la nature et la composition chimique de ces particules. Qui plus est, depuis l'essor considérable au cours du XX^e siècle des moyens de transport reposant sur les procédés de combustion, le développement de moyens de réduction des émissions particulaires à l'aide d'éléments filtrants ou de dispositif de précipitation électrostatique, thermophorétique ou bien encore d'injection de composés chimiques (Mitchell, Legarrec, Saidani, Lefeuvre et Di Stasio, 2013 ; Mitchell, Miller et Sharpe, 1990 ; Mitchell et Miller, 1989 ; Ritrievi, Longwell et Sarofim, 1987) est une préoccupation constante de la communauté scientifique.

En parallèle de cette toxicité qui n'est dorénavant plus à démontrer, l'impact climatique des particules émises lors de procédés de combustion a été masqué pendant une grande partie du XX^e siècle par la contribution significative des gaz à effet de serre. Ainsi, une quantité considérable de travaux a été consacrée à la contribution du CO₂ et du CH₄ au réchauffement climatique tandis que la contribution des particules carbonées d'origine anthropique a souvent été considérée de second ordre et donc peu investiguée. À ce jour, le débat est encore grandement ouvert néanmoins, les travaux de différents groupes gouvernementaux et institutionnels ont permis de souligner l'importance des suies dans le bilan radiatif global et plus encore la grande incertitude quant au sens de cette contribution (Bond *et al.*, 2013 ; Hansen et Nazarenko, 2004 ; Kerr, 2013). Au-delà de leurs propriétés radiatives, la contribution de ces particules sur le climat s'avère particulièrement complexe. Ainsi, les traînées de condensation formées à la sortie des turbo-réacteurs aéronautiques contribuent fortement à l'augmentation de la couverture nuageuse (Kärcher et Yu, 2009 ; Popovicheva *et al.*, 2004) des zones traversées par les couloirs aériens. Ainsi, l'amélioration des connaissances sur les mécanismes donnant lieu à la formation de gouttelettes d'eau et de cristaux de glace autour des suies, généralement considérées hydrophobes, donne lieu à de nombreux développements depuis plus de trois décennies (Kärcher et Yu, 2009 ; Kärcher, 1998 ; Schumann, 1996 ; Suzanne,

Ferry, Popovitcheva et Shonija, 2003 ; Zhang *et al.*, 2008). Le dépôt de ces particules sur les glaces des pôles donne de plus lieu à une modification de l'albédo et à une fonte plus rapide et importante de celles-ci.

On voit ici comme une évidence toute l'importance des travaux réalisés sur les propriétés physico-chimiques et sur l'impact des particules émises par les procédés de combustion. Au-delà de ces préoccupations universelles, un pan supplémentaire est encore à investiguer lorsque l'on s'intéresse à l'impact de telles émissions particulières au sein d'installations industrielles nécessitant un confinement de substances dangereuses et pouvant donner lieu, en cas d'incendie, à une dispersion accidentelle de ces substances dans l'environnement à une échelle locale, régionale, nationale, voire même mondiale. Si l'on se focalise sur le milieu du nucléaire, nous avons tous en mémoire deux catastrophes majeures : Tchernobyl et Fukushima. Dans ces deux scénarios, l'impact sociétal de ces accidents a été considérable et a à chaque fois donné lieu à une prise de conscience globale des risques liés à de telles activités. Je ne souhaite cependant pas me focaliser uniquement sur ces situations accidentelles hors dimensionnement. En effet, une très grande partie des activités liées au nucléaire est réalisée dans des laboratoires et usines participant au cycle de production ou de retraitement du combustible. Dans de telles installations nucléaires de base (INB), l'incendie représente un des risques majeurs pouvant impacter directement le confinement des substances radioactives dans celles-ci. Qui plus est, les développements menés sur les situations d'incendie dans ces INB sont transposables à d'autres milieux industriels, tels que la production de nanoparticules, l'industrie chimique ainsi que les installations bactériologiques/biologiques.

Ainsi, les travaux que je mène à l'IRSN s'inscrivent dans une démarche applicative dépassant le cadre purement fondamental. En effet, si les activités de recherche sur les suies menées au sein de mon laboratoire depuis près d'une décennie trouvent des applications dans de nombreux domaines (aéronautique, automobile, astrophysique, production de nanoparticules, etc.), le contexte particulier de l'IRSN se doit d'être précisé ici. En premier lieu, l'une des missions de l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire est de développer des programmes d'études et recherches sur la sûreté des INB. Dans ce contexte, les activités spécifiques liées au maintien du confinement en situation d'incendie, risque particulièrement probable dans une INB, représentent donc une part non négligeable des travaux de recherche menés par l'IRSN¹. La figure 1 présente, sous forme d'un schéma très synthétique, l'ensemble des thématiques de recherche liées à l'impact des émissions particulières inhérentes à cette situation spécifique. Afin de synthétiser et présenter mes travaux de

1 http://www.irsnn.fr/FR/IRSN/Gouvernance/Pages/COP_Etat_IRSN.aspx

recherche, ces thématiques ont été ramenées à un nombre de trois et sont précisées ci-dessous :

- mise en suspension de particules radioactives lors d'un incendie ;
- production d'aérosols carbonés par procédés de combustion ;
- comportement physico-chimique des aérosols émis lors d'un incendie.

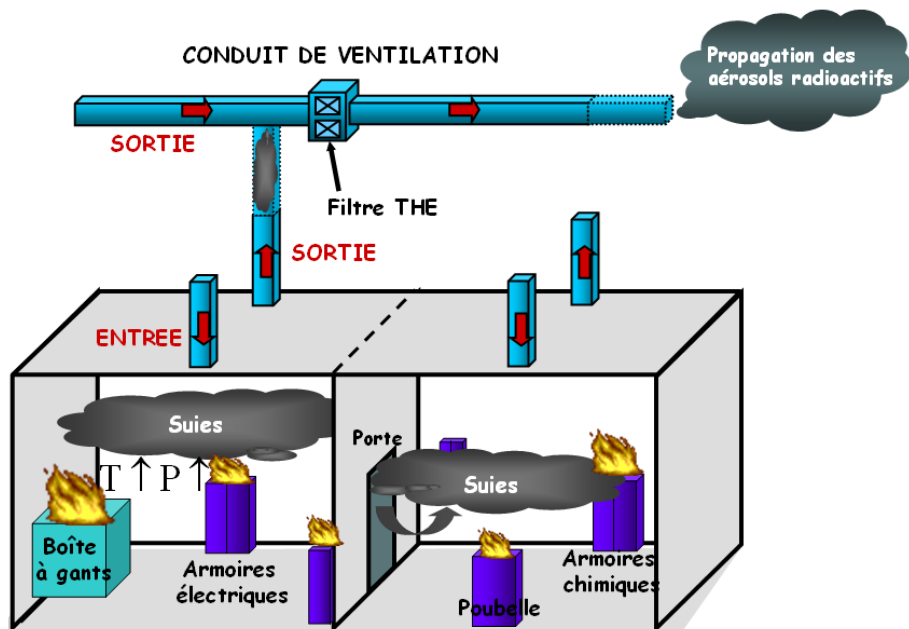


Figure 1. Schéma descriptif du champ d'investigation lié aux activités de recherche portant sur l'impact des aérosols émis lors d'un incendie sur le maintien du confinement d'une INB.

La première thématique vise ainsi à prédire la quantité de matière radioactive particulaire pouvant être mise en suspension en cas d'incendie et par la même occasion transportée dans le local siège de l'incendie ou encore le réseau de ventilation. Cette thématique est un sujet majeur de préoccupation de l'IRSN et est à l'origine de nombreuses discussions avec les exploitants. Pour cette thématique, une étroite collaboration a été mise en œuvre avec le SA2I² de l'IRSN pour la réalisation d'expérimentations à grande échelle. De la même manière, une thèse sur le développement d'un modèle analytique de mise en suspension lors de la combustion de polymère a été encadrée en collaboration avec l'École des mines d'Alès et des développements métrologiques sur cette thématique ont été réalisés avec le Complexe de recherche interprofessionnel en aérothermochimie (CORIA).

² Service des agressions internes et des risques industriels.

La seconde thématique vise à prédire les propriétés des particules émises spécifiquement par la dégradation thermique des matériaux mis en jeu lors d'un incendie. La connaissance des caractéristiques physico-chimiques de ces aérosols s'avère indispensable si l'on souhaite comprendre leur comportement au sein d'une INB. Les collaborations associées à ce sujet ont débuté dès mes travaux de thèse. En particulier, des échanges sont réalisés avec le CORIA depuis plus d'une dizaine d'années ainsi qu'avec des experts en microscopie électronique (Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques - LISA, Centre interdisciplinaire de nanoscience de Marseille - CInaM).

La troisième thématique vise principalement à développer un modèle prédictif de perte de charge des filtres à très haute efficacité (THE) utilisés comme barrière de confinement au sein des réseaux de ventilation des INB. Pour ce faire, l'estimation de la quantité de particules pouvant être piégées par le filtre nécessite d'appréhender les mécanismes de transport et d'évolution des aérosols au sein du local siège de l'incendie et du réseau de ventilation. À l'aide de ces informations, il s'avère alors fondamental de disposer d'un modèle de comportement aérodynamique des filtres THE en situation d'incendie. L'étude du comportement physico-chimique des aérosols émis lors d'un incendie a donné lieu à une étroite collaboration avec le CORIA. Les travaux sur le colmatage des filtres à très haute efficacité par ces particules ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire d'étude des transferts de contamination, de l'épuration et de la ventilation (LECEV) de l'IRSN mais aussi avec le Laboratoire réactions et génie des procédés (LRGP) de l'université de Lorraine, ainsi qu'avec la société AREVA. *In fine*, la caractérisation de la chimie de surface des suies a donné lieu à des collaborations récentes avec le CInaM de l'université de Marseille mais aussi avec le Laboratoire de physique des lasers, atomes et molécules (PHLaM) de l'université de Lille.

De par la nature et les nombreux domaines couverts par les thématiques de recherche liées à la sûreté des INB, la fonction de chargé d'études au sein de l'IRSN nécessite une grande ouverture scientifique et un besoin important de partenariat avec des chercheurs universitaires. De telles collaborations permettent ainsi de mener des travaux à caractère fondamental et de les transposer à une échelle industrielle. La figure 2 synthétise ces différentes collaborations et les thématiques qui leur sont associées.

Dans ce document, je vais synthétiser l'ensemble des développements que j'ai réalisés depuis ma thèse sur ces trois grandes thématiques. Pour chacune de celles-ci, je m'attacherai à détailler l'état de l'art, les développements expérimentaux et

théoriques, et je conclurai sur les perspectives de recherche que je me propose de développer dans les dix prochaines années.



Figure 2. Présentation schématique et non exhaustive des collaborations scientifiques majeures.

La première partie s'intéressera aux travaux réalisés sur la mise en suspension de particules radioactives lors d'un incendie de type boîte à gants impliquant des matériaux polymères.

La seconde partie portera sur la production des aérosols carbonés lors d'un incendie. Les développements métrologiques réalisés seront détaillés puis appliqués afin de caractériser les émissions particulières et de prédire les propriétés physico-chimiques de celles-ci.

La troisième partie portera sur le comportement physico-chimique des suies lors d'un incendie. Je détaillerai les travaux réalisés sur l'agglomération et le dépôt par thermophorèse de ces particules. Dans un second temps, je présenterai l'ensemble des développements expérimentaux et théoriques réalisés afin de prédire le colmatage des filtres à très haute efficacité par des suies représentatives d'un incendie. J'introduirai de plus les récents développements menés sur les mécanismes d'oxydation et de sorption de l'eau sur les suies ainsi que les développements métrologiques réalisés afin de caractériser leur chimie de surface.

Chapitre 2

Mise en suspension de particules radioactives lors d'un incendie

2.1 *Position du problème et stratégie de recherche*

Il me semble utile ici de détailler le contexte et le scénario étudié. Lorsque l'on pense généralement aux installations nucléaires, l'incident majeur (emballement de la réaction puis rupture de confinement d'un bâtiment réacteur) représente le risque principal que le grand public retient. Il s'avère cependant que le risque le plus probable au sein d'une telle installation nucléaire (qu'il s'agisse d'un bâtiment réacteur, d'un laboratoire ou d'une usine) est le risque incendie. Ainsi, le nombre de tels scénarios s'avère non négligeable : Rocky Flat Plant (UK, 1957, rejet dans l'installation et dans l'atmosphère), centrale de Windscale (UK, 1957, incendie dans le réacteur au graphite puis rejets atmosphériques), Livermore (USA, 1966, feu de plutonium), centrale Browns Ferry (USA, 1975, feu de câbles électriques initié par une bougie utilisée pour un test de fuite), centrale de Vandellós (Espagne, incendie dans la salle des turbines, impact sur le circuit de refroidissement du réacteur), Richland (USA, 2000, feu dans la décharge nucléaire du Hanford Site).

Le rôle de l'IRSN est donc d'estimer les conséquences d'un tel incident sur le confinement des substances radioactives présentes au sein d'une telle installation. Pour ce faire, l'IRSN réalise des études et recherches afin de fournir des données fiables et consolidées de fraction mise en suspension, dans le but de déterminer, de la façon la plus réaliste possible, la quantité de matière radioactive mise en jeu et éventuellement libérée dans l'environnement lors d'un incendie. Une méthode simple de calcul visant à évaluer le terme source (activité totale rejetée dans l'environnement) dû à un incendie a été proposée et est actuellement employée à l'IRSN :

$$S = \sum S_{i,j} = \sum At_{i,j} \times C0_{i,j} \times C1_{i,j} \times C2_{i,j} \times C3_{i,j}$$

- S : activité totale rejetée dans l'environnement (terme source) (Bq) ;
- $S_{i,j}$: activité du radionucléide i, sous la forme j, rejetée dans l'environnement (Bq) ;
- $At_{i,j}$: activité totale du radionucléide i, sous la forme j, présente dans les locaux impliqués dans l'incendie (Bq) ;
- $C0_{i,j}$: fraction de l'activité du radionucléide i, sous la forme j, impliquée dans l'incendie ;
- $C1_{i,j}$: fraction mise en suspension du radionucléide i, sous la forme j ;
- $C2_{i,j}$: fraction des aérosols du radionucléide i, sous la forme j, non déposée dans le local ;
- $C3_{i,j}$: fraction des aérosols du radionucléide i, sous la forme j, non déposée dans les voies de rejet ;
- i = radionucléide ;
- j = forme physico-chimique du radionucléide.

Dans ce contexte, l'objectif de mes travaux est donc d'améliorer les connaissances et de fournir des données pertinentes sur la fraction de contaminant mis en suspension dans un scénario incendie $C0_{i,j}$. À ce stade, mes travaux se sont essentiellement focalisés sur un foyer de type boîte à gants (BàG). Bien évidemment, le scénario incendie ne se limite pas à de tels combustibles. Cependant, les foyers de type boîte à gants sont d'un intérêt primordial pour les expertises de sûreté des INB.

Les boîtes à gants utilisées dans l'industrie nucléaire sont généralement constituées de panneaux de matériaux polymères transparents. Dans la majorité des cas, il s'agit de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polycarbonate (PC). Les contaminants existants dans les boîtes à gants sont variables selon le procédé. Les plus importants du point de vue de la sûreté sont les particules solides d'uranium et de plutonium

sous forme d'oxydes (UO_2 et PuO_2). À ce jour, mes travaux se sont focalisés sur l'étude de feux de boîtes à gants contenant du PuO_2 sous forme de poudre essentiellement micronique. En effet, ce contaminant présentant la plus forte radio-toxicité, il représente le plus grand enjeu vis-à-vis de la sûreté des INB françaises. Si l'on se limite donc au cas de telles boîtes à gants, la nature du matériau polymère constitutif des panneaux verticaux est essentiellement le polycarbonate (PC). On notera cependant que des boîtes à gants en plexiglas (polyméthacrylate de méthyle PMMA) sont aussi employées au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA). En plus des panneaux verticaux exposés à la matière radioactive, une barrière biologique constituée d'une épaisseur de verre plombé ou de Kyowaglass (PMMA dopé avec 30 % de plomb) est mise en œuvre. Les fonds et plafonds de boîtes à gants sont généralement en inox et, dans de multiples applications, des filtres à très haute efficacité sont présents, soit au sein de la boîte à gants, soit en amont et en aval de la boîte à gants sur le réseau de ventilation de celle-ci. Sur les installations mettant en jeu de grandes quantités de matière radioactive (MR) sous forme particulaire, des pré-filtres sont parfois employés, composés de bougies en médias métalliques installées directement dans la boîte à gants. Ces bougies sont généralement décolmatées par un écoulement d'azote ou d'argon à contre-courant.

Si l'on s'intéresse au cycle de fabrication du combustible, les boîtes à gants sont généralement balayées par un flux inerte d'azote ou d'argon lorsque la MR y est présente, limitant par la même occasion les départs de feu au sein de la boîte à gants. De ce fait, dans le cadre de ce procédé en phase de fonctionnement normal, les départs de feu d'origine interne devraient être limités aux opérations de maintenance des boîtes à gants, pour lesquelles des solvants peuvent être employés pour le nettoyage des parois et ce, sous une atmosphère oxydante. Aussi, en première intention, on retiendra les deux scénarios suivants :

- agression externe pendant l'utilisation normale de la boîte à gants balayée par un gaz inerte (azote ou argon) et mettant en jeu à la fois une contamination surfacique des panneaux verticaux et des filtres, et la MR employée dans le procédé ou bien encore présente sous la forme résiduelle d'un tas de poudre ;
- agression interne lors des opérations de maintenance et de nettoyage des boîtes à gants pouvant se réaliser sous atmosphère oxydante. Dans cette hypothèse, aucune MR autre que la contamination des parois, du filtre THE et éventuellement d'un tas résiduel de poudre n'est disponible au sein de la boîte à gants pour participer à la mise en suspension (MeS).

Si l'on considère la distribution de la matière radioactive au sein de la boîte à gants, cinq sources majeures sont à considérer et la figure 3 synthétise ces différentes sources :

- S_0 : présence de la MR normalement utilisée dans le procédé réalisé dans la boîte à gants. Sur ce point, les données sont très disparates et dépendent de l'installation. À titre d'exemple, on citera les boîtes métalliques serties contenant la poudre de PuO_2 de l'installation Melox et contenant jusqu'à 15 kg de PuO_2 . Dans les conditions normales de fonctionnement, cette MR n'est que peu mobilisable car remplacée en fin d'opération dans des boîtes métalliques ;
- S_1 : présence d'une quantité non négligeable de MR sous la forme d'un tas de poudre (similaire à celui étudié par Alloul-Marmor - Alloul-Marmor, 2002 - et correspondant à un volume d'environ 3 cm^3 et environ 8 g de PuO_2 MELOX), présent sur le fond de la boîte à gants lors des opérations normales. Ces tas de poudre trouvent leur origine dans la difficulté des opérateurs à parfaitement nettoyer la boîte à gants à la fin du procédé. Ainsi, une fraction non négligeable ne peut pas être récupérée et forme des zones denses de contamination surfacique. On citera, par exemple, les 10 kg de Pu récupérés lors du démantèlement de l'atelier EMA-Pu de La Hague et qui n'avaient pas été identifiés dans le dossier de sûreté ;
- S_2 : contamination surfacique homogène du fond de la boîte à gants par le dépôt (essentiellement par sédimentation) des particules mises en suspension lors des opérations normales réalisées dans la boîte à gants. Peu de données sont disponibles sur le niveau de cette contamination, néanmoins il est légitime de supposer que celle-ci devrait être supérieure à celle rencontrée sur les parois verticales de la boîte à gants ;
- S_3 : contamination surfacique homogène des parois verticales de la boîte à gants. Là encore, le niveau représentatif de contamination des boîtes à gants réelles est peu documenté. À ce jour, les données disponibles portent sur une installation de Valduc, manipulant de faibles quantités de poudre de PuO_2 et pour laquelle une vacuité est réalisée toutes les semaines. Pour cette installation, il est admis une contamination surfacique d'environ $1\,000 \text{ Bq/cm}^2$, représentant une contamination surfacique exprimée en masse de $0,2 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$ si l'on considère des particules de PuO_2 de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre équivalent en activité (Fritsch et Guillet, 2002) et une activité spécifique de 5.10^9 Bq/g (Machuron-Mandard et Madic, 1996). En parallèle de ce niveau, que nous qualifierons ici de limite inférieure de contamination surfacique, nous citerons les données disponibles dans les travaux de Mishima *et al.* (Mishima, Schwendiman et Ayer, 1978). Ces derniers décrivent des quantités de Pu comprises entre 12,3 et 49,3 g pour des surfaces de 80 pieds^2 (correspondant à $7,4 \text{ m}^2$). Une contamination surfacique correspondante comprise entre $0,2 \text{ mg/cm}^2$ et $0,7 \text{ mg/cm}^2$ est ainsi identifiée en accord avec les valeurs de 1 mg/cm^2 considérées lors de mes travaux

(Ouf *et al.*, 2013). On citera de plus l'incident sur l'AtPu du CEA Cadarache³, pour lequel une masse de Pu de 39 kg a été estimée sur près de 450 boîtes à gants. En considérant une surface de paroi moyenne de 6 m² par boîte à gants (surface totalement arbitraire), la contamination surfacique moyenne est de 2,1 mg/cm² ;

- S_4 : contamination des filtres THE ou des bougies de pré-filtration. De la même manière, le niveau de connaissance sur la contamination de ces éléments est limité. Les bougies de pré-filtration sont généralement décolmatées à contre-courant dans la boîte à gants et doivent donc présenter des niveaux de contamination assez faibles. Pour le cas des filtres THE, une valeur enveloppe de 100 g de Pu dans le filtre a été proposée. À défaut de plus d'informations, on supposera que la quantité déposée dans le filtre THE est du même ordre de grandeur que la quantité déposée sur l'ensemble de la surface des panneaux verticaux de la boîte à gants.

Balayage gaz inertes

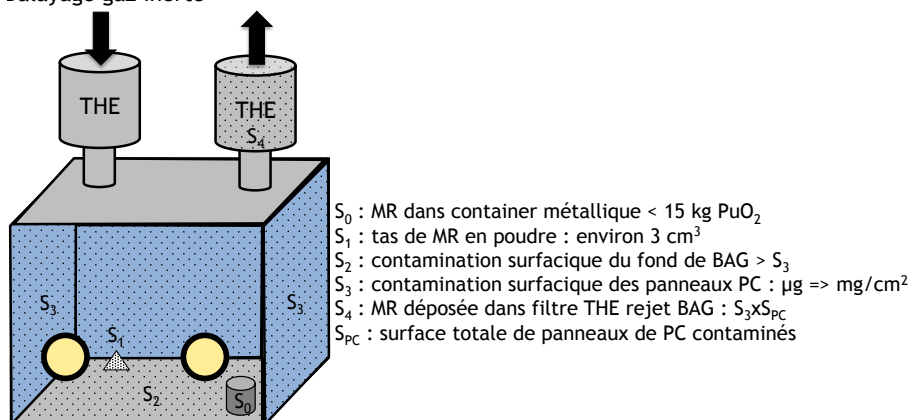


Figure 3. Illustration schématique de la répartition de la contamination dans une boîte à gants représentative des INB françaises.

Au-delà de ce manque de connaissance sur le niveau de contamination des différents composants d'une boîte à gants, un manque de données représentatives de la granulométrie et de la morphologie des poudres de PuO₂ employées dans les INB françaises est à déplorer. Une synthèse des quelques informations disponibles dans la littérature est néanmoins présentée dans le tableau 1. L'analyse des éléments ainsi détaillés nous permet de proposer les critères suivants, afin de décrire les propriétés physico-chimiques de la poudre de PuO₂ d'intérêt :

3 <http://www.asn.fr/Informer/Actualites/Incident-de-niveau-2-sur-l-installation-nucleaire-ATPu-site-CEA-de-Cadarache>

- diamètre aérodynamique médian en activité (AMAD) = 5 µm avec un écart-type géométrique de 2,5 (Bailey, 1994) ;
- surface spécifique = 1 – 15 m²/g ;
- masse volumique = 11 460 kg/m³.

Après avoir défini la nature du contaminant étudié, il s'avère nécessaire d'introduire les métriques utiles à la quantification de la mise en suspension de celui-ci. Ainsi, le coefficient de mise en suspension expérimentalement est généralement défini de deux manières différentes (Quintiere, 1998) :

$$ARF = \frac{\text{masse de contaminant mis en suspension}}{\text{masse initiale de contaminant}}$$

On définit la cinétique d'émission par le taux de mise en suspension. Ce terme représente le flux de masse de contaminant.

$$T_{MES} = \frac{\text{débit massique de contaminant mis en suspension}}{\text{masse initiale de contaminant}}$$

Tableau 1. Synthèse bibliographique non exhaustive des propriétés des poudres de PuO₂ employées lors du cycle du combustible.

Procédé	Granulométrie	Surface spécifique	Morphologie	Remarques	Source
MIMAS pour MOX	AMAD = 3,9 – 7,1 µm σ _g = 1,6-1,7	N.M.	Agrégats ?	Composition supposée PuO ₂	(Fritsch et Guillet, 2002)
Divers procédés	AMAD = 5 µm σ _g = 2,5	-	-	Review de 52 études Recommandation CIPR	(Dorrian et Bailey, 1995)
Fabrication fuel	AMAD = 2,7 µm σ _g = 1,95	N.M.	Agglomérats	Calcination 850 °C	(Eidson, 1982)
Calcination poudre PuO ₂	MMAD = 1,4 – 1,9 µm σ _g = 1,5-1,7	1,2 – 12,3 m²/g	Grains réguliers et irréguliers	97 % ²³⁹ Pu Activité spécifique : 5.10 ⁹ Bq/g	(Machuron-Mandart et Madic, 1996)
ARIES pour MOX	D _{EV} = 18 – 23 µm	1 – 15 m²/g	Agrégat poly-cristallins	-	(Wayne <i>et al.</i> , 2008)
Installation Pu, Los Alamos (PF- 4)	AMAD = 4,8 µm σ _g = 1,5	N.M.	Particules non sphériques	Remise en suspension BàC : ²³⁸ PuO ₂ ρ _{PuO₂} = 11,46 g/cm³	(Cheng <i>et al.</i> , 2004)

AMAD : activity median aerodynamic diameter, MMAD : mass median aerodynamic diameter – D_{EV} : equivalent volume diameter – σ_g : geometric standard deviation.

2.2 État de l'art

Étant donné la complexité des mécanismes mis en jeu lors d'un incendie et plus encore ceux inhérents à la mise en suspension de contaminants particulaires, aucune description phénoménologique n'était disponible avant le début de mes travaux de recherche. Néanmoins, si l'on considère la mise en suspension lors d'un incendie de polymères, un certain nombre d'études sont disponibles dans la littérature et ont considéré des échelles différentes ; de l'échelle analytique (Fernandez et Burghoffer, 1995 ; Halverson, Ballinger et Dennis, 1987 ; Mishima et Schwendiman, 1970 ; Pickering, 1986, 1987) à l'échelle réelle (Buijs, Chavane de Dalmassy et Baumgärtner, 1992 ; Buijs, de Dalmassy et Pickering, 1989), différents contaminants (oxydes et sel) et conditions d'incendie (avec et sans flamme). Je propose sur la figure 4 une synthèse des données disponibles sur la fraction mise en suspension pour des matériaux couramment employés dans l'industrie nucléaire et constitutifs entre autres d'une boîte à gants (principalement le plexiglas PMMA et le Lexan PC) et pour des particules de natures diverses (UO_2 : Mishima et Schwendiman, 1970, Halverson *et al.* 1987 ; 80 % UO_2 – 20 % PuO_2 : Pickering, 1986, Pickering, 1987 ; CeO_2 : Fernandez et Burghoffer, 1995 ; 84 % CeO_2 – 16 % EuO_2 : Buijs *et al.*, 1989, Buijs *et al.*, 1992).

À l'analyse de cette synthèse bibliographique, il apparaît évident que les données disponibles dans la littérature sont très disparates. Une telle dispersion des données disponibles a bien évidemment donné lieu à des divergences de position entre exploitants de la sphère du nucléaire et l'IRSN. Dans de nombreux cas, les disparités observées entre les résultats obtenus pour un même combustible peuvent être expliquées par des conditions et/ou des procédures expérimentales différentes, entraînant des coefficients de transfert significativement différents et donc des fractions mises en suspension ARF très disparates. Au-delà de ces différences, l'analyse de la littérature soulève la question de la pertinence des simulants particulaires considérés pour reproduire le comportement physique de la poudre de PuO_2 ou de l' UO_2 . Qui plus est, aucune réflexion sur les paramètres les plus pertinents à considérer n'est présentée dans ces travaux puisqu'aucune étude ne s'est intéressée à décrire sous un angle phénoménologique la mise en suspension. Ainsi, le diamètre aérodynamique est généralement considéré pour caractériser des particules déposées sur des surfaces mais, de par sa définition, il s'avère pertinent uniquement pour décrire le comportement physique de particules en suspension dans l'air. Ce diamètre doit être converti en diamètre géométrique si l'on souhaite investiguer le comportement d'une particule déposée sur une surface stable. De récents développements théoriques (Biasi, De los Reyes, Reeks et De Santi, 2001 ; Reeks et Hall, 2001) ont par ailleurs démontré que le paramètre le plus pertinent pour décrire

la mise en suspension par entraînement aéraulique était le diamètre géométrique pour une sphère. Néanmoins, une telle approche s'avère adéquate pour des particules sphériques déposées sur des surfaces stables de porosité connue et relativement uniforme. On peut ainsi légitimement s'interroger de la pertinence de tels modèles lorsque l'on considère des particules aux formes complexes déposées sur des polymères en cours de dégradation thermique et dont l'état et la nature de la surface évoluent au cours de cette dégradation.

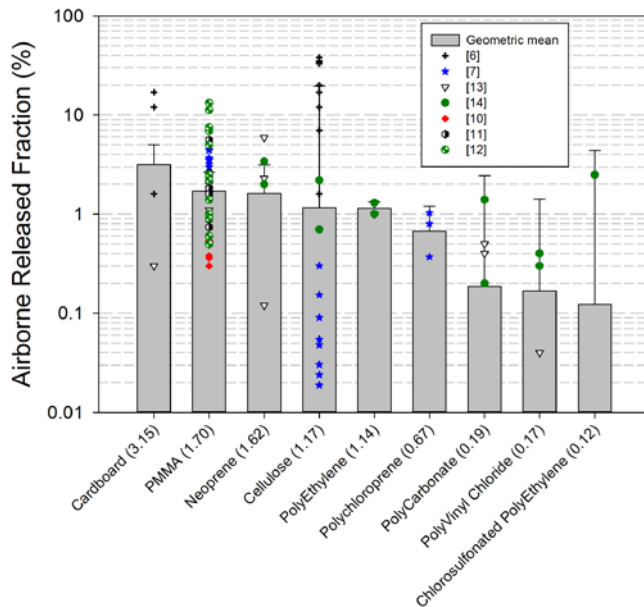


Figure 4. Synthèse des fractions mises en suspension issues de la littérature (Ouf et al., 2013).

Au-delà de ce questionnement, des conclusions très utiles peuvent être tirées de l'analyse de la littérature pour le cas des polymères. Ainsi, si l'on considère les résultats de Halverson et de Buijs *et al.* (Buijs *et al.*, 1989 ; Halverson *et al.*, 1987), la nature de l'échantillon (*i.e.* la composition du polymère) joue un rôle dans la quantité de particules mise en suspension. Pour un certain nombre d'auteurs, les bulles produites durant la pyrolyse du PMMA augmentent de manière significative la mise en suspension et sont l'une des explications possibles du « pic d'émission » observé pour la première fois dans les années 80 (Buijs *et al.*, 1989 ; Pickering, 1986, 1987). La figure 5 représente la situation étudiée dans le cas du PMMA et telle que l'analyse de la littérature nous permet de nous représenter le phénomène. Le flux thermique représente le rayonnement généré par l'incendie et le flux d'air représente l'écoulement convectif induit par l'incendie.

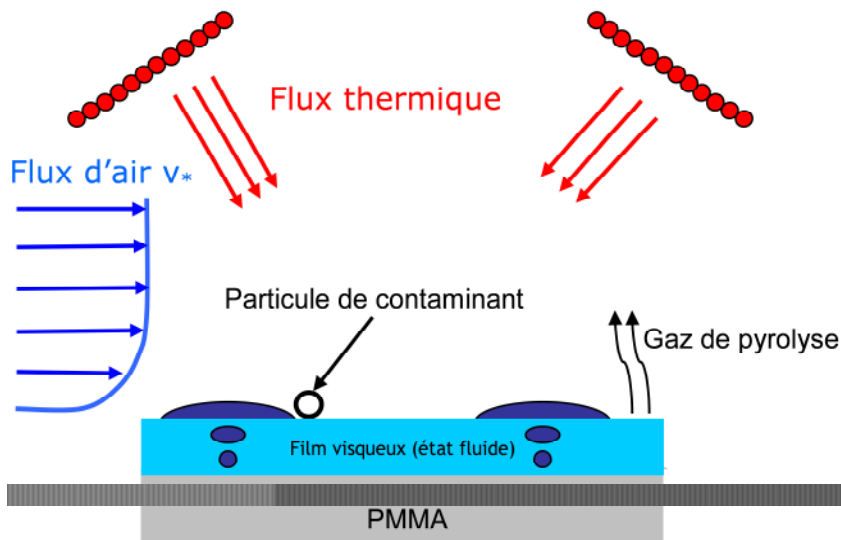


Figure 5. Représentation de la problématique de mise en suspension sur support PMMA.

La majeure partie des études référencées dans la littérature se cantonne à une approche macroscopique du phénomène de mise en suspension et le taux de mise en suspension n'a donc pas été étudié ni défini au plus proche de la surface des polymères contaminés. Pour avoir accès à la cinétique à proximité de l'interface, il est nécessaire d'employer des moyens métrologiques qui n'ont jusqu'à présent jamais été envisagés, tels que les métrologies laser (PIV, LIBS). En premier lieu, nous nous sommes donc attachés à décrire la phénoménologie de la mise en suspension à travers une étude microscopique.

2.3 Travaux réalisés sur la phénoménologie de la mise en suspension

À ce jour, les développements théoriques que j'ai réalisés ont porté sur le cas du PMMA, combustible dont le comportement thermique a été largement étudié dans la littérature. Le cas du PC représente une perspective de l'ensemble des travaux que j'ai réalisés jusqu'à ce jour. La stratégie d'étude de la mise en suspension de particules lors de la combustion du PMMA a tout d'abord été d'investiguer ce processus à une échelle macroscopique, tout en tentant d'identifier les phénomènes à l'origine de ce mécanisme (Ouf *et al.*, 2013). Le phénomène de bullage du PMMA, identifié par Pickering (Pickering, 1987) a ainsi été confirmé comme prépondérant dans la mise en suspension. À l'issue de cette première étude, des travaux plus fondamentaux ont été réalisés afin de décrire le mécanisme de bullage à une échelle microscopique.

La taille des bulles, le flux de bulles ainsi que les vitesses d'éjection et l'efficacité de mise en suspension d'une bulle ont été en particulier caractérisés pour la première fois à l'aide de méthodes optiques. Ces développements nous ont alors permis de mieux comprendre la phénoménologie de la mise en suspension à l'interface et ont ouvert la voie à un travail de thèse. Cette thèse a été réalisée par Simon Delcour (Delcour, 2014) au sein de mon laboratoire (SCA/LPMA), en collaboration avec l'École des mines d'Alès (EMA) et, plus particulièrement, José-Marie Lopez Cuesta, Laurent Ferry et Nathalie Azema. L'objectif de cette thèse était de répondre, d'une part, à la question du choix du simulant particulaire et, d'autre part, à la nécessité de proposer une description phénoménologique de la mise en suspension. Pour ce faire, un modèle a été développé et validé sur un ensemble d'expérimentations novatrices.

2.3.1 Analyse macroscopique des phénomènes de mise en suspension lors de feux de polymères

Dans un premier temps, j'ai réalisé des expérimentations de mise en suspension de polymères (PMMA et PC) contaminés par des poudres d'alumine de granulométries différentes. La contamination était réalisée en dispersant cette poudre à l'aide d'un générateur à brosse rotative (PALAS RGB-1000) dans une boîte en plexiglas. Les échantillons à contaminer, de dimensions 100 x 100 mm², étaient placés dans la boîte en question et la contamination était réalisée par sédimentation des particules. La figure 6 présente le dispositif expérimental de contamination mis en œuvre lors de ces expérimentations.

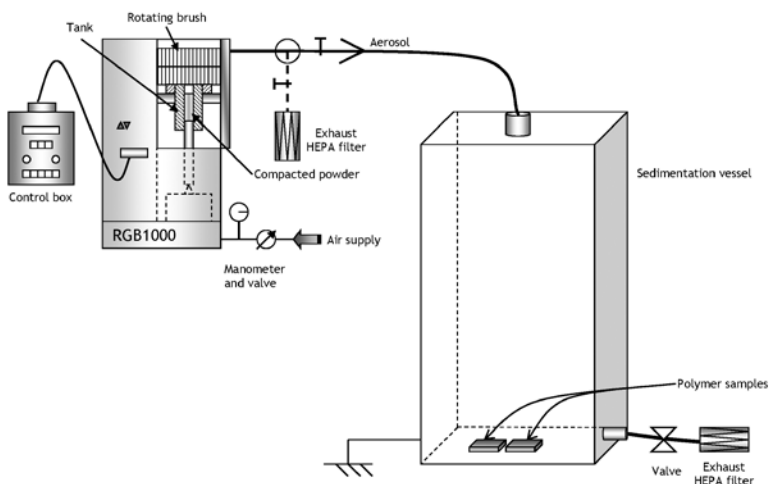


Figure 6. Dispositif de contamination utilisé dans les travaux de Ouf et al. (Ouf et al., 2013).

À l'issue de la phase de contamination, les échantillons étaient dégradés à l'aide d'un cône calorimètre modifié pour le prélèvement d'aérosol. Les pertes de particules ont été calculées théoriquement (en négligeant cependant les pertes par thermophorèse) au sein de cette installation et la fraction mise en suspension, déterminée par prélèvement sur filtre en acétate de cellulose et analyse ICP-MS de l'aluminium, était corrigée de ces pertes théoriques. La figure 7 présente le dispositif expérimental mis en œuvre.

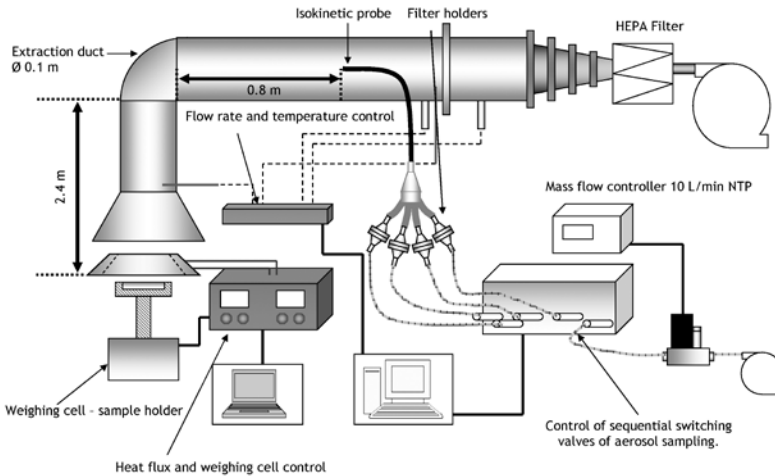


Figure 7. Dispositif de dégradation thermique des travaux de Ouf et al. (Ouf et al., 2013).

Tout comme Pickering ou Fernandez (Fernandez et Burghoffer, 1995 ; Pickering, 1987) l'avaient observé, la mise en suspension pour le PMMA présente une cinétique très particulière, la majeure partie s'opérant dans les premiers instants de la dégradation thermique à travers un « flash » d'émission visible à l'œil nu. Ce mécanisme n'a en revanche pas été observé pour le cas du PC. Disposant de vidéos pour chacun des essais nous avons donc, dans un premier temps, cherché à les exploiter afin de décrire la dynamique de ce « flash » d'émission. La figure 8 présente l'évolution de la racine carrée de la durée du « flash » de mise en suspension en fonction du flux thermique incident. Une telle représentation a été dictée par les corrélations liant la durée d'auto-inflammation et le flux incident couramment mis en évidence lors d'expérimentations de type « cône calorimètre ». Cette corrélation est apparue très fiable pour prédire la durée du « flash d'émission » uniquement à l'aide du flux incident. Plus encore, il est apparu que cette corrélation était similaire à celle liant la racine carrée de la température de surface du PMMA (Tsai, Li, Shih, Jih et Wong, 2001) en fonction du flux incident. On voit ainsi que le « flash » de mise en suspension est caractérisé par une température de surface de 275 °C, caractéristique du début de

pyrolyse du PMMA mesuré dans un analyseur thermogravimétrique (Laachachi, Cochez, Ferriol, Lopez-Cuesta et Leroy, 2005).

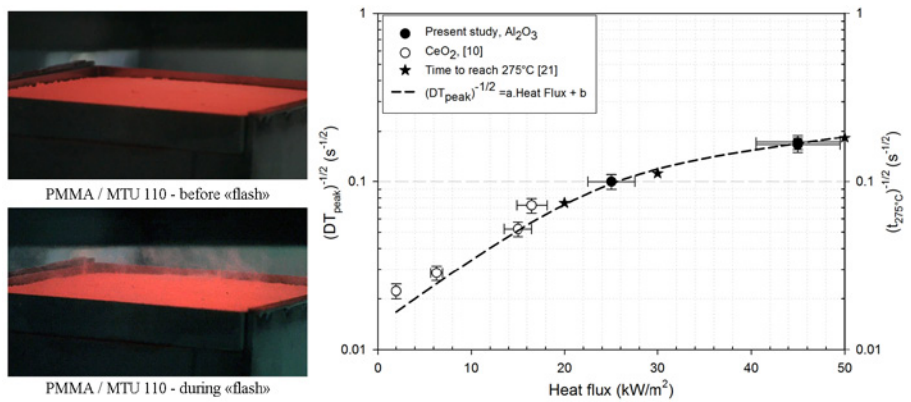


Figure 8. Délai d'apparition du « flash » en fonction du flux thermique (Ouf et al., 2013).

À l'issue de l'établissement de cette corrélation, nous avons réalisé une étude paramétrique portant sur la granulométrie du simulant particulaire, le flux thermique incident ainsi que la nature du polymère. La figure 9 présente l'évolution de l'ARF en fonction du flux thermique incident et de la granulométrie du simulant pour le PMMA et le PC.

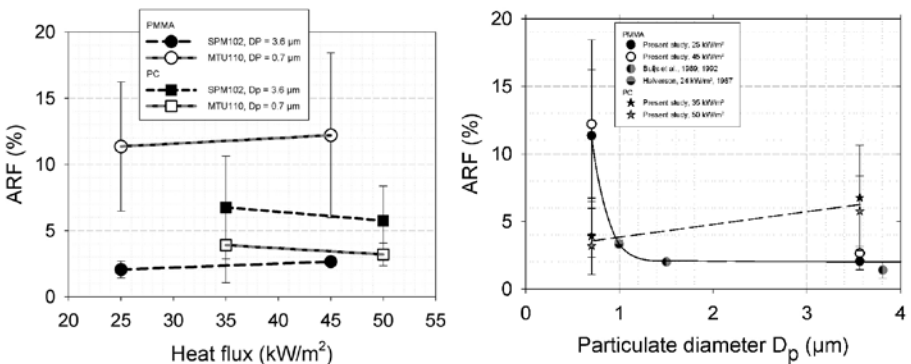


Figure 9. Évolution de la fraction mise en suspension en fonction du flux thermique incident et de la granulométrie du simulant étudié (Ouf et al., 2013).

On voit ainsi que l'influence du flux thermique est limitée pour les deux polymères tandis que celle de la granulométrie apparaît notable pour le PMMA (effet de seuil autour de 1 µm), alors qu'une légère augmentation est relevée pour le PC. Cette

étude nous a de plus permis de confirmer l'ordre de grandeur d'ARF généralement considéré par l'IRSN dans ces études de sûreté. Qui plus est, le PMMA est apparu comme étant, à cette échelle et dans cette configuration, le polymère le plus pénalisant en termes de fraction mise en suspension. Je me suis donc attaché à poursuivre ce travail macroscopique à l'échelle de l'interface polymère/particules/air dans le cadre d'une thèse mais aussi au cours de développements métrologiques optiques.

2.3.2 Étude par vélocimétrie d'imagerie de particules de la mise en suspension

Afin d'investiguer plus localement le phénomène de « flash d'émission » rencontré pour le PMMA, des expérimentations par vélocimétrie d'imagerie de particules ont alors été réalisées en collaboration avec le CORIA (Delcour, Herbert *et al.*, 2014). Le dispositif expérimental mis en œuvre est présenté sur la figure 10 et se compose d'une chaîne PIV (à deux caméras pour couvrir deux champs de tailles différentes) et un cône calorimètre issu d'une *smoke chamber* (ISO 5659⁴). La distance entre le panneau rayonnant et l'échantillon était de 25 mm et les flux étudiés étaient de 25, 35 et 45 kW/m². La chaîne PIV était composée d'un laser Nd-YAG à double pulse (532 nm, Evergreen Quantel), associé à un montage optique permettant de générer une nappe laser au sein de la zone de dégradation. L'acquisition des images a été réalisée à l'aide de deux caméras (Imager Pro X 4M La Vision), avec une résolution de 2 048 x 2 048 pixels⁴, respectivement associées à des objectifs de 50 mm et 138 mm.

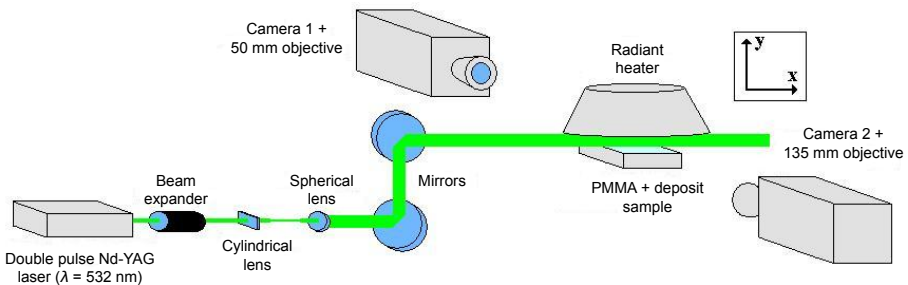


Figure 10. Dispositif expérimental PIV mis en œuvre pour étudier la mise en suspension de particules lors de la dégradation thermique du PMMA.

Pour ces expérimentations, un nouveau protocole de contamination a été mis en œuvre et repose sur un impacteur mobile à fente rectangulaire (Delcour, 2014).

4 http://www.iso.org/iso/fr/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=52862

Un impacteur à fente a ainsi été dimensionné et associé à un support d'impaction à translation permettant de balayer toute la surface des échantillons. Un générateur à brosse rotative était utilisé pour disperser les particules en amont de l'impacteur. Pour ces expérimentations, de l'alumine DURMAX (SPM 102), identique à celle utilisée lors de nos précédents travaux (Ouf *et al.*, 2013) a été déposée sur les échantillons et utilisée comme traceur pour l'analyse par PIV. La figure 11 illustre trois images PIV brutes correspondant à des durées différentes d'exposition à un flux de 45 kW/m^2 . Du point de vue de la mise en suspension, ces premiers essais de faisabilité ont mis en évidence deux grands mécanismes : un premier donnant lieu à la mise en suspension des particules dans une couche intermédiaire relativement homogène au plus proche de l'interface et un second phénomène donnant lieu à l'arrachement de particules de cette sous-couche, formant par la même occasion des « bouffées » (*burst*) de particules. Un développement spécifique sur l'analyse de ces images en vue de la détermination du taux de mise en suspension a été proposé par Delcour (Delcour, Hebert *et al.*, 2014) et nécessite un développement plus approfondi pour fournir des valeurs quantitatives d'ARF.

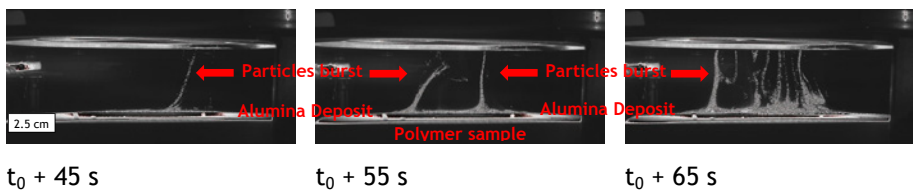


Figure 11. Images PIV brutes en fonction du temps d'exposition à un flux de 45 kW/m^2 (Delcour, Herbert *et al.*, 2014).

Au-delà de ces conclusions purement quantitatives et phénoménologiques, une analyse de la vitesse des particules au sein du cône calorimètre a de plus été menée et représente à ma connaissance une première à l'échelle expérimentale. On retrouve sur la figure 12, les champs moyens de vitesses pour les trois flux incidents étudiés en fonction des positions x et y par rapport au centre de la plaque de PMMA. On identifie ainsi la sous-couche, mise en évidence visuellement sur la figure 11, et pour laquelle les vitesses des particules sont inférieures à $0,05 \text{ m/s}$. Au-dessus de cette sous-couche caractéristique de la mise en suspension, les vitesses atteignent des valeurs de l'ordre de $0,2 - 0,3 \text{ m/s}$, en très bon accord avec les simulations numériques de Tsai *et al.* (Tsai *et al.*, 2001). À la lecture de la figure 12, il apparaît ainsi que la sous-couche, au sein de laquelle le mécanisme unitaire de mise en suspension doit avoir lieu, est de l'ordre de 2 mm d'épaisseur. Une telle approche s'est cependant limitée à une description encore trop macroscopique à mon sens et c'est pourquoi, à l'issue de ce travail, j'ai réalisé de nouvelles expérimentations, toujours en collaboration avec le

CORIA, visant à décrire à l'échelle microscopique la mise en suspension des particules par le phénomène de bullage du PMMA.

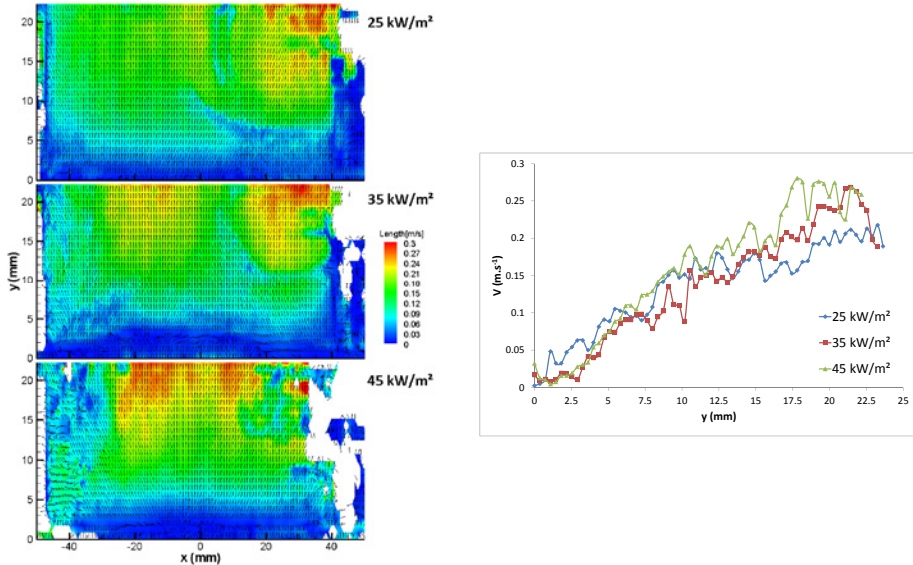


Figure 12. Champs moyens de vitesses en fonction du flux incident et évolution de la vitesse moyenne en fonction de la distance à la surface du polymère (Delcour, Herbert et al., 2014).

2.3.3 Analyse microscopique du mécanisme de bullage du PMMA

Pour cette seconde campagne, le montage expérimental était similaire sur le plan de la dégradation thermique (voir figure 10), les principales différences ayant porté sur le montage optique. Une caméra rapide a ainsi été mise en œuvre avec un téléobjectif afin de restreindre la zone d'analyse et de se focaliser sur la formation et l'éclatement des bulles à la surface du polymère, donnant lieu à la mise en suspension des particules. Trois flux incidents ont été investigués : 25, 35 et 45 kW/m² et nous nous sommes intéressés à décrire l'éclatement des bulles en fonction du temps d'exposition au flux incident. La figure 13 présente plusieurs clichés successifs d'une même bulle, de sa formation à son éclatement en passant par son expansion maximale. À ma connaissance, ces observations sont les premières de la communauté scientifique et les résultats obtenus permettront à terme d'améliorer les modèles de pyrolyse du PMMA, qui n'intègrent que très peu ce phénomène de bullage. Les principales conclusions, à l'issue de la simple observation de ces clichés, sont une formation de bulle par expansion des gaz à l'interface et non la formation d'un dôme à travers un capillaire pouvant se former à la surface du polymère, comme pouvait le laisser

suspecter les travaux de la littérature (Butler, Baum et Kashiwagi, 1997 ; Kashiwagi et Ohlemiller, 1982).

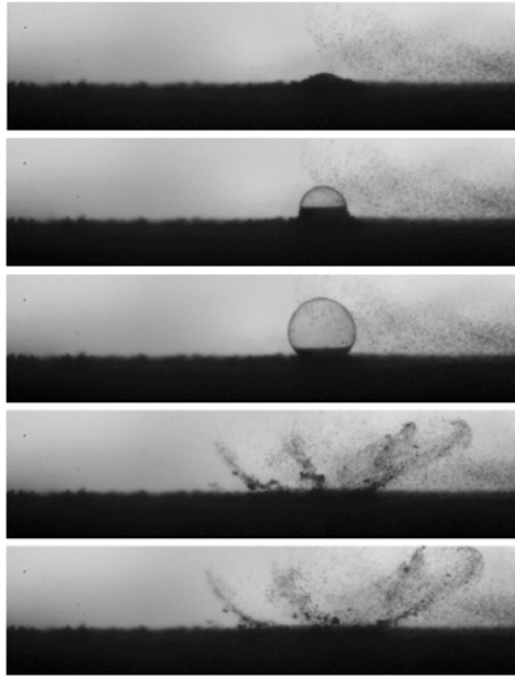


Figure 13. Illustration photographique de la formation d'une bulle, de son expansion, de son éclatement et de la mise en suspension de particules induite par cet éclatement (la durée entre deux photographies consécutives est de 5 ms).

Ces images ont été analysées afin de déterminer le flux de bulles (nombre de bulles par unité de surface), la durée de vie et le diamètre des bulles à l'éclatement ainsi que la vitesse des particules éjectées à la suite de l'éclatement des bulles. La figure 14 présente l'évolution du flux et du diamètre des bulles en fonction de la durée d'exposition à différents flux radiatifs. Pour le flux de bulles, on retrouve un phénomène de « flash » de bullage, résultat en accord avec le « flash » de mise en suspension identifié lors de mes précédents travaux et par d'autres auteurs (Pickering, 1987 ; Fernandez *et al.*, 1993). Il faut noter que ce résultat s'avère surprenant si l'on considère que la dégradation thermique du PMMA se déroule à plus de 99 % par dépolymérisation et que le mécanisme de bullage est suspecté jouer un rôle prépondérant dans cette dégradation thermique. Une diminution du flux de bulles sous-entendrait ainsi une diminution du débit de pyrolyse, ce qui n'est ici évidemment pas le cas expérimentalement. On notera néanmoins que les bulles analysées ici, de par la résolution du couple caméra/objectif, présentaient toutes *a minima* un

diamètre de l'ordre de 200 μm . Les flux de bulles présentés sur la figure 15 correspondent donc en réalité aux flux de bulles dont le diamètre est supérieur à 200 μm . Dans cette hypothèse et pour des durées d'exposition représentatives de la diminution du flux de bulles identifiée, la température de surface du polymère doit atteindre une valeur proche de 275 $^{\circ}\text{C}$ (voir figure 8). Dans ce cas, la viscosité du polymère diminuant fortement, les bulles doivent donc présenter un diamètre inférieur à 200 μm .

Si l'on s'intéresse à l'évolution du diamètre des bulles en fonction de la durée d'exposition, on voit que le flux thermique incident ne joue qu'un rôle temporel. Ainsi, les courbes d'évolution déterminées pour les trois flux thermiques étudiés se superposent et sont uniquement dépendantes de la durée d'exposition. Une fois de plus, la température de début de pyrolyse du PMMA est le paramètre clé et une augmentation du flux thermique incident va uniquement permettre d'atteindre plus rapidement cette température de surface. Nous avons de plus comparé cette évolution avec la modélisation de la nucléation dans des polymères proposée par Feng *et al.* (Feng et Bertelo, 2004). Les auteurs n'ont pas réalisé de modélisation pour des durées supérieures à 10 s mais l'évolution du diamètre des bulles semble en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Une perspective intéressante de ce travail serait donc d'exploiter ce modèle de nucléation et de le confronter à nos expérimentations, en vue d'une approche prédictive du mécanisme de bullage du PMMA.

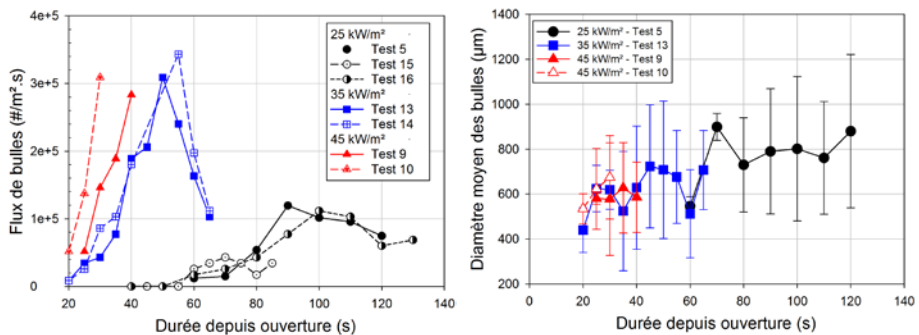


Figure 14. Évolution du flux et du diamètre moyen des bulles en fonction du temps d'exposition aux flux incidents.

La figure 15 présente l'évolution de la vitesse d'éjection des particules mises en suspension lors de l'éclatement des bulles de PMMA. Cette analyse a été réalisée en considérant trois images successives d'une bulle à l'issue de son éclatement.

Les positions de trois groupes de particules, positionnés à trois angles de la bulle, ont été suivies sur ces trois images successives et les vitesses relatives de ces groupes de particules, dans le plan d'observation, ont été calculées. On voit ici qu'une corrélation vitesse d'éjection/diamètre de bulle n'est pas évidente et nécessite de plus amples investigations. Néanmoins, il semble que la plus forte vitesse d'éjection soit relevée pour des diamètres compris entre 600 et 1 000 μm . Qui plus est, la vitesse d'éjection, de l'ordre de 0,5 m/s, s'avère en accord avec les valeurs de vitesses de frottements nécessaires à la mise en suspension aéraulique de particules déposées sur des surfaces solides (Biasi *et al.*, 2001; Reeks et Hall, 2001).

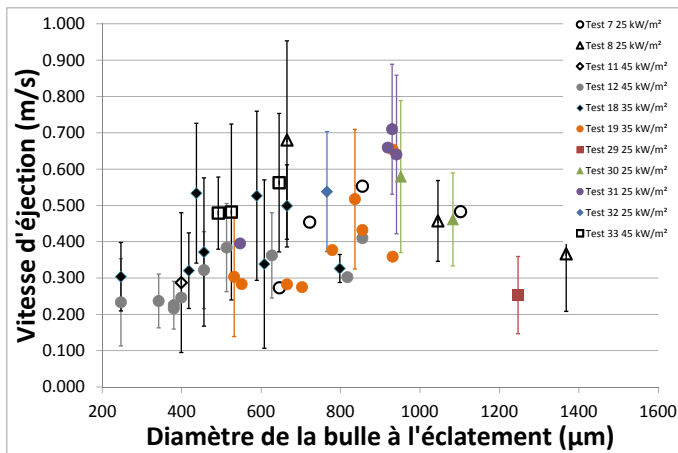


Figure 15. Évolution de la vitesse d'éjection en fonction du diamètre moyen des bulles.

En parallèle à cette étude, les échantillons contaminés et dégradés ont été caractérisés à l'aide d'un microscope optique (Malvern Morphologi G3) et électronique à balayage (MEB JEOL JSM-6010- LA). En particulier, je me suis intéressé à déterminer l'efficacité unitaire de mise en suspension en comptant le nombre de particules déposées sur les surfaces de polymère et présentent avant et après la dégradation thermique. La figure 16 présente une photographie MEB de la surface contaminée d'une plaque de PMMA après explosion d'une bulle. L'efficacité unitaire de mise en suspension est déterminée en comparant le nombre de pixels blancs présents sur l'image considérée avec celui déterminé sur une image de même champ mais exempte de bulles. Ce travail exploratoire est encore en cours, à ce stade une valeur moyenne d'efficacité unitaire de mise en suspension de 61 % +/- 28 % a été retenue.

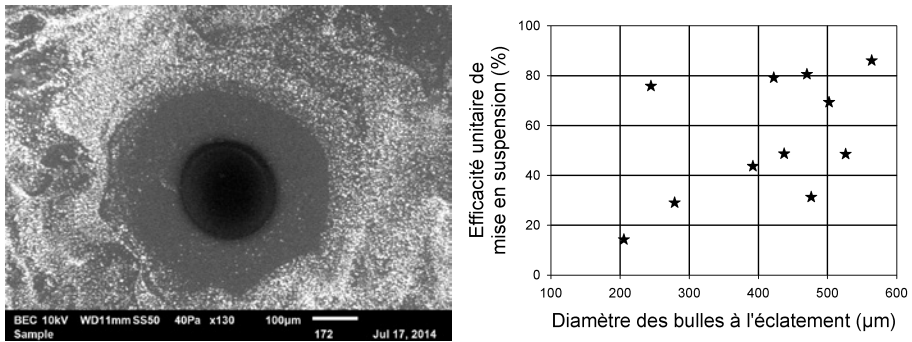


Figure 16. Photographie MEB de la surface contaminée du PMMA après explosion d'une bulle et évolution de l'efficacité unitaire de mise en suspension en fonction du diamètre des bulles.

À l'issue de l'ensemble de ces développements analytiques, la figure 17 présente notre interprétation de la phénoménologie du mécanisme de mise en suspension de particules contaminantes lors de la dégradation thermique du PMMA. La formation d'une « couche » de particules mises en suspension et le phénomène d'arrachement des particules par bouffées turbulentes ont ainsi été ajoutés à la description phénoménologique de ce mécanisme.

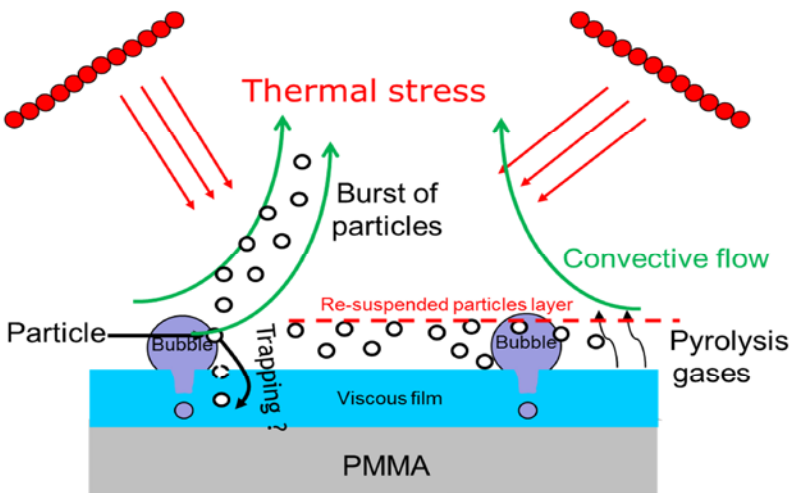


Figure 17. Nouvelle représentation schématique des phénomènes de mise en suspension lors de la dégradation thermique du PMMA.

2.4 Modèle de mise en suspension en cas de dégradation thermique de polymère

La figure 18 présente un synoptique décrivant le modèle proposé pour décrire le phénomène de mise en suspension. En tout premier lieu, il convient d'alimenter ce modèle avec des données matériau qui peuvent s'avérer délicates à fournir au sein même du polymère en cours de dégradation et pour lequel le champ thermique est difficile à mesurer expérimentalement. Afin de remédier à cette difficulté, on utilise donc le modèle ThermaKin développé par Stoliarov *et al.* (Crowley, Walters et Lyon, 2010 ; Stoliarov, Safronava et Lyon, 2009 ; Stoliarov et Lyon, 2008). Celui-ci, associé à un modèle de tension de surface, permet de déterminer la pression au sein des bulles, en considérant une dépolymérisation sous forme de MMA à près de 99 % pour le PMMA et ainsi une masse de gaz dans les bulles. Au-delà de la description des champs thermiques, le modèle ThermaKin permet aussi de décrire la perte de masse du PMMA lors de sa dégradation thermique. Cette perte de masse permet alors de déterminer, à l'aide de la masse de MMA contenue dans une bulle, le flux de bulles. Ce dernier a été comparé avec des mesures expérimentales par micro-tomographie par rayons X et les mesures par ombroscopie à haute vitesse réalisées par mes soins et présentées dans le paragraphe précédent. L'efficacité unitaire de mise en suspension intégrée dans le modèle est encore purement empirique et repose sur les mesures expérimentales elles aussi détaillées dans le paragraphe précédent.

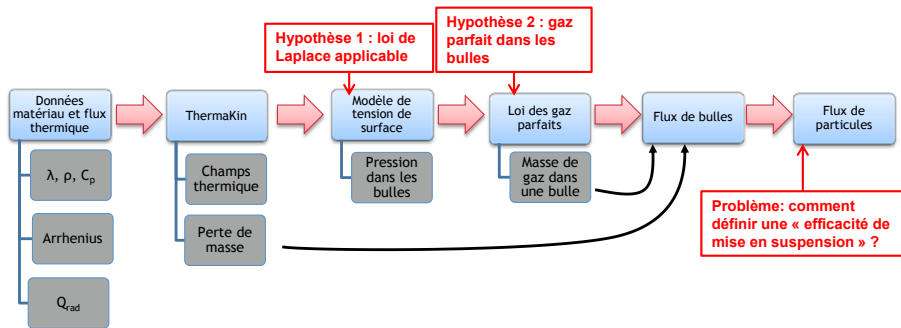


Figure 18. Représentation schématique du modèle de mise en suspension de Delcour (Delcour, 2014).

2.4.1 Modélisation de la dégradation thermique à l'aide du code ThermoKin

Le code de dégradation thermique ThermoKin a été retenu pour être à la base du modèle de mise en suspension. Ce code de calcul, basé sur la méthode des éléments finis, permet d'obtenir les champs de température et la vitesse de perte de masse, à partir de paramètres physico-chimiques du polymère étudié (conductivité et capacité thermique, masse volumique, paramètres chimiques de la dégradation thermique). Le code résout les équations de transfert de chaleur et de masse, en prenant en compte les réactions chimiques de pyrolyse (pouvant inclure la formation d'un résidu carbonné), sur un maillage évolutif qui permet de décrire la régression de la surface du matériau au cours de la dégradation thermique (Stoliarov et Lyon, 2008).

2.4.2 Piégeage des particules

Il n'existe quasiment pas de travaux accessibles sur la problématique de l'interaction entre un polymère dégradé et des particules présentes à sa surface. En l'absence de travaux antérieurs, un modèle phénoménologique a donc été proposé (figure 19).

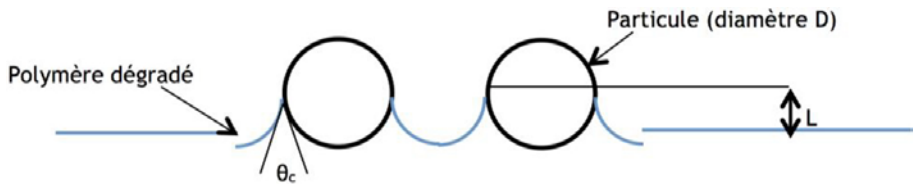


Figure 19. Principe théorique du modèle de piégeage par capillarité.

Le modèle proposé considère que le phénomène à l'origine du piégeage est un phénomène capillaire. L'approche consiste à considérer que ce ne sont pas les particules qui « plongent » dans la matrice polymère, mais plutôt que le polymère « monte » dans le dépôt de particules, comme le ferait un liquide dans un tube capillaire. Pour valider cette approche, nous appliquons une approche analogue à la méthode de Wilhelmy (Le Neindre, 1993). En considérant une particule de carbure de tungstène ($\rho = 14\,800 \text{ kg.m}^{-3}$) de diamètre $5 \text{ }\mu\text{m}$, la force de gravité s'exprime par :

$$F_g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \rho \cdot g = 9,5 \cdot 10^{-12} \text{ N}$$

L'énergie de surface du carbure de tungstène [environ 5 J.m^{-2} , (Siegel, Hector et Adams, 2002)] étant très supérieure à celle du PMMA [40 mJ.m^{-2} , (Yang, Xu, Liu et

Wang, 2010)], on peut supposer qu'on est en situation de mouillage parfait, comme représenté sur la figure 19 en prenant θ_c égal à 0 °. En conséquence, la force capillaire que le fluide exerce sur la particule peut être calculée par le produit du périmètre mouillé de la particule (ici égal au périmètre à mi-hauteur) par la tension de surface :

$$F_c = \gamma \cdot \pi \cdot d = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ N}$$

On constate que la force de capillarité est très supérieure à la force de gravité. Grâce à cette vérification, nous développons une modélisation basée sur la loi de Washburn (Washburn, 1921), qui caractérise la montée par capillarité d'un fluide dans un tube capillaire ou un milieu poreux. La relation utilisée est une formule dérivée de la loi de Washburn :

$$L^2 = \frac{\gamma D t \cos \theta_c}{4\mu}$$

- L est la longueur parcourue par le fluide dans le milieu poreux ;
- γ est la tension de surface du polymère, dépendant de la température, et modélisée d'après la littérature (Yang *et al.*, 2010) ;
- D est le diamètre du tube capillaire équivalent (supposé équivalent au diamètre de la particule) ;
- t est le temps ;
- θ_c est l'angle de contact entre le fluide et la particule [31,2°, (Byberg & Voskian, 2011)] ;
- μ est la viscosité du fluide.

Ici, la viscosité du milieu est modélisée par une loi semi-empirique de type Arrhenius (Scorah, 2005) :

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

- μ_0 est la viscosité du polymère (ici 708000 Pa.s) mesurée à la température T_0 (250 °C) ;
- E_a est l'énergie d'activation associée (187 500 J.mol⁻¹) ;
- R est la constante des gaz parfait (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Le diamètre du tube capillaire équivalent est assimilé à celui de la particule, ce qui constitue une approximation. En effet, dans la situation étudiée, la compacité du dépôt de particules aura un impact sur le diamètre du capillaire. De plus, cette compacité n'est pas constante dans le temps car les particules sont mises en

suspension au fur et à mesure de la dégradation du PMMA. Le diamètre du tube capillaire équivalent est probablement plus faible que le diamètre de la particule, nous considérons néanmoins que le diamètre des particules reste une bonne approximation.

La procédure de calcul est la suivante. À chaque pas de temps, le code évalue la valeur de L , à partir des données de température. Cette valeur est ensuite comparée à la distribution de taille des particules du dépôt (distribution surfacique car le phénomène est une interaction de surface). La fraction piégée est calculée par la formule suivante :

$$Frac_{piègée}(t) = \frac{1}{\alpha \cdot \beta \cdot S_{spé} \cdot m_s} \cdot \int_0^{L(t)} \frac{dS_p}{dd_p} dd_p$$

- $\frac{dS_p}{dd_p}$ est la distribution granulométrique normalisée des particules considérées (pondération surfacique) ;
- $S_{spé}$ est la surface spécifique de la poudre considérée ($m^2 \cdot g^{-1}$) ;
- m_s est la densité initiale du dépôt ($g \cdot m^{-2}$).

Le coefficient α permet de corriger la valeur de surface spécifique (qui inclut la contribution de la rugosité de surface et de la porosité interne des particules). Le phénomène capillaire étant un phénomène de surface externe, la porosité interne des particules n'a pas d'impact et sa contribution à la surface spécifique ne doit pas être prise en compte. La surface spécifique géométrique étant généralement deux à quatre fois plus faible que la surface spécifique totale pour les solides peu poreux, le coefficient est fixé à 0,375.

De plus, nous supposons, au vu de la cinétique relativement rapide du phénomène, que le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. On estime donc, pour que la particule soit considérée piégée, qu'il suffit que le polymère recouvre 40 % de sa surface (et non pas 50 %, comme dans le cas du mouillage parfait). Le coefficient β vaut donc 0,4.

Le code met à jour la valeur du dépôt local en conséquence, tout en enregistrant la quantité de particules piégées dans le polymère.

2.4.3 Mise en suspension par bullage

L'analyse de la littérature sur le bullage des matériaux polymères permet de réaliser que peu de modèles de bullage adaptés à la situation de dégradation thermique

existent. Les travaux de Wichman (Wichman, 1986) et Butler (Butler, 2002) sont les plus développés sur cette problématique. Néanmoins, l'utilisation de ces modèles implique de modifier en profondeur le modèle de dégradation thermique pour inclure les phases de nucléation, croissance, migration et éclatement des bulles. En effet, ces modèles sont orientés vers l'étude de l'effet du bullage sur la dégradation thermique. Un modèle semi-empirique de bullage a donc été préféré.

Le modèle proposé est basé sur l'hypothèse que la totalité de la perte de masse de l'échantillon est due à l'éclatement des bulles. Cela revient à négliger les phénomènes de vaporisation de surface. Ainsi, il est possible de déterminer le flux de bulles F_b en divisant la vitesse de perte de masse par unité de surface \dot{m}_{ech} par la masse m_b de gaz contenu dans une bulle. Ainsi, exprimé en nombre absolu de bulles (bulles.m⁻².s⁻¹) :

$$F_b = \frac{\dot{m}_{ech}}{m_b}$$

La masse de gaz dans une bulle est estimée à chaque pas de temps, à partir de la température moyenne de couche dégradée de l'échantillon et de la taille de la bulle, en appliquant successivement la loi de Laplace (pour connaître la pression dans la bulle) puis la loi des gaz parfaits (pour en déduire la masse de gaz contenue). L'application de la loi de Laplace nécessite de faire l'hypothèse que les transferts de gaz entre la bulle considérée et le milieu polymère environnant sont faibles sur la durée considérée, ce qui est difficilement vérifiable expérimentalement.

$$m_b = \frac{M_{MMA} \cdot P_b \cdot V_b}{RT} = \frac{M_{MMA} \cdot (P_0 + \frac{4\gamma}{D_b}) \cdot (\frac{\pi \cdot D_b^3}{6})}{RT}$$

- M_{MMA} est la masse molaire du monomère (méthacrylate de méthyle) ;
- P_0 est la pression statique dans l'échantillon ;
- P_b est la pression du gaz dans la bulle ;
- γ est la tension de surface du polymère [dépendant de la température, modélisation d'après la littérature (Yang *et al.*, 2010)] ;
- R est la constante des gaz parfaits ;
- T est la température de la surface ;
- D_b est le diamètre de la bulle déterminé lors des mesures par ombroscopie (voir 2.3.3.).

Étant donné que les calculs de dégradation sont réalisés en surfacique par ThermoKin, les flux de bulles sont également calculés en surfacique. À partir de ces flux de bulles, un nombre de bulles éclatant à la surface est calculé. Ces bulles sont réparties de manière équiprobable sur le maillage de la surface. Le choix du paramètre de maillage permet de s'assurer que les bulles sont toujours résolues en taille (une bulle équivaut au minimum à 5 mailles en termes de surface).

Une fois les bulles réparties sur la surface, le code réalise l'opération de mise en suspension proprement dite pour chacune des mailles impliquées dans l'éclatement de la bulle.

2.4.4 Remise à disposition des particules piégées et bilan de masse

En modélisant le piégeage, il est nécessaire d'inclure la possibilité que les particules piégées soient ramenées à la surface par les bulles migrant de la profondeur vers la surface. Ce phénomène de remise à disposition des particules est modélisé ainsi dans le bilan de masse complet :

$$M(x, y, t + 1) = M(x, y, t) + \frac{M_{\text{piège}}(t) \cdot \text{Frac}_{\text{remontée}}}{N_{\text{Mailles}}} - M(x, y, t) \cdot \text{Frac}_{\text{piège}} - \overbrace{M(x, y, t) \cdot E_{\text{MES}}}^{\text{si bulles}}$$

$$M_{\text{piège}}(t + 1) = M_{\text{piège}}(t) - M_{\text{piège}}(t) \cdot \text{Frac}_{\text{remontée}} \cdot N_{\text{bulles}}(t) + M(x, y, t) \cdot \text{Frac}_{\text{piège}}$$

$$M_{\text{lib}}(t + 1) = M_{\text{lib}}(t) + \sum N_{\text{bulles}}(t) M(x, y, t) \cdot E_{\text{MES}}$$

- $M(x, y, t)$ représente la masse de particules présentes sur la surface à l'instant t dans la maille (x, y) ;
- $M_{\text{piège}}(t)$ est la masse de particules piégées dans le polymère à l'instant t ;
- $N_{\text{bulles}}(t)$ est le nombre de bulles atteignant la surface à l'instant t ;
- $\text{Frac}_{\text{remontée}}$ représente la fraction massique des particules piégées qui sont remontées à la surface par une bulle. En première approximation, nous considérerons que le rapport de la surface projetée de la bulle et de la surface totale de l'échantillon est une bonne évaluation de ce coefficient. Il pourra éventuellement être corrigé par un paramètre d'ajustement ;
- $M_{\text{lib}}(t)$ est la masse de particules relâchées de la surface à l'instant t ;
- E_{MES} est l'efficacité unitaire de mise en suspension, elle est supposée constante et de valeur moyenne 0,6 (voir 2.3.3).

2.4.5 Entraînement des particules mises en suspension

Comme nous l'avons constaté lors des essais à échelle microscopique (voir 2.3.3), les particules mises en suspension par l'éclatement des bulles peuvent retomber sur la surface si l'écoulement n'arrive pas à les entraîner. Cette situation peut être représentée comme le résultat de l'interaction entre différentes forces qui agissent sur les particules lorsqu'elles sont en suspension au-dessus de la surface. D'un côté, la force de gravité tend à faire retomber les particules sur la surface. De l'autre, les forces induites par l'écoulement gazeux vont entraîner les particules loin de la surface.

La vitesse de sédimentation, qui représente la contribution de la gravité (et de la poussée d'Archimède) se formule comme suit :

$$V_{sédim} = \frac{g \cdot Cu \cdot (\rho_p - \rho_{gaz}) d_p^2}{18 \cdot \mu_{gaz}}$$

- $V_{sédim}$ est la norme de la vitesse de sédimentation de la particule ;
- g est l'accélération de la pesanteur, valant $9,81 \text{ m.s}^{-2}$;
- ρ_p et ρ_{gaz} sont les masses volumiques de la particule et du gaz porteur ;
- d_p est le diamètre équivalent en volume de la particule ;
- μ_{gaz} est la viscosité du gaz porteur ;
- Cu est le coefficient de correction de Cunningham, qui permet de prendre en compte le changement de régime d'interactions entre la particule et le gaz lorsque le diamètre de la particule s'approche du libre parcours moyen du gaz porteur. Il s'exprime comme suit (Kulkarni, Baron et Willeke, 2011) :

$$Cu = 1 + Kn \cdot \left(1,142 + 0,558 \cdot e^{-\frac{0,999}{Kn}} \right)$$

- Kn est le nombre de Knudsen, qui caractérise le régime d'interaction (moléculaire ou continue) entre la particule et le milieu porteur. Il est défini comme le ratio entre le libre parcours moyen du gaz et le rayon de la particule considérée.

Connaissant la contribution de la gravité, il faut maintenant déterminer celle du gaz porteur. Celle-ci se décompose en deux parties. La première partie est liée au débit de gaz de pyrolyse issu de l'échantillon ; la seconde est liée à l'écoulement de convection (naturelle ou forcée) qui s'établit à proximité de l'échantillon lors de la dégradation.

Pour obtenir la contribution du débit de gaz de pyrolyse, on calcule la vitesse débitante de pyrolyse comme suit :

$$V_{deb} = \frac{\dot{m}_{ech}}{\rho_{gaz}}$$

- V_{deb} est la vitesse débitante du gaz issu de la dégradation du polymère (m.s^{-1}) ;
- \dot{m}_{ech} est la vitesse de perte de masse par unité de surface de l'échantillon ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;
- ρ_{gaz} est la masse volumique du gaz de pyrolyse (kg.m^{-3}). Dans le cas du PMMA, ce gaz est du méthacrylate de méthyle ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) et sa masse volumique est calculée via la loi des gaz parfaits.

La contribution de l'écoulement de convection est dépendante de la géométrie et des conditions expérimentales considérées (convection naturelle ou forcée, échantillon horizontal ou vertical). En configuration horizontale, on peut, en première approximation, considérer que la contribution de la convection est négligeable par rapport au débit de gaz sortant du polymère. Ceci ne serait pas vrai en configuration verticale.

En assemblant les différentes composantes, on obtient une expression de la vitesse d'une particule. En fonction de son diamètre et du temps, cette vitesse peut être positive ou négative (on compte positivement suivant la normale sortante de la surface du polymère). On recherche ensuite, à chaque pas de temps, la valeur $d_{critique}$ du diamètre, qui donne une vitesse nulle. On peut alors calculer :

$$Frac_{emise}(t) = \int_{d_{critique}(t-1)}^{d_{critique}(t)} \frac{dv_p}{dd_p} \cdot dd_p$$

- $\frac{dv_p}{dd_p}$ est la distribution granulométrique des particules considérée et normalisée ;
- $Frac_{emise}$ représente la fraction massique des particules présentes au-dessus de la surface, qui sont émises et entraînées par l'écoulement (sans unité).

On en déduit la masse mise en suspension :

$$M_{MES}(t+1) = M_{MES}(t) + Frac_{emise}(t) \cdot M_{lib}(t)$$

Le code comptabilise à chaque pas de temps la masse de particules mises en suspension et en déduit un flux massique de mise en suspension et une fraction mise en suspension :

$$F_{MES}(t) = \frac{dM_{MES}(t)}{dt} \quad ; \quad ARF(t) = \frac{M_{MES}(t)}{m_{initiale}}$$

2.5 Validation expérimentale du modèle de mise en suspension : l'installation ARTEMIS

Pour valider ce modèle et déterminer l'efficacité de mise en suspension unitaire, un dispositif expérimental, dénommé ARTEMIS (appareil de dégradation thermique pour l'étude de la mise en suspension) a été développé selon les principaux critères suivants :

- maîtrise des paramètres de dégradation thermique : flux incident, température de surface ;
- maîtrise de l'écoulement au niveau de la zone de dégradation thermique ;
- diminution des pertes de particules mises en suspension entre la zone de dégradation thermique et le point de prélèvement aérosol : pour ce faire la vitesse d'entraînement à partir de la zone de dégradation a été dimensionnée afin d'éviter tout dépôt par sédimentation. Par ailleurs, la conduite d'extraction a été calorifugée et maintenue en température afin de minimiser les pertes par thermophorèse ;
- homogénéité au sein de la conduite d'extraction au point de prélèvement ; pour ce faire, une longueur de 2 m, équivalant à 40 fois le diamètre de la conduite d'extraction qui est de 5 cm, est présente entre la sortie de la zone de dégradation et le point de prélèvement.

La dégradation thermique des échantillons est la phase cruciale de l'étude expérimentale. Dans les études précédentes, la plupart des dispositifs n'étaient pas optimisés pour réduire les pertes par dépôt sur les parois ; ceci peut expliquer les difficultés rencontrées pour obtenir un bilan de masse correct ainsi que les disparités observées en termes de fraction mise en suspension entre différentes études et ce pour un même combustible. Il est important de réaliser un appareillage expérimental qui permette de réduire ces pertes et d'assurer la représentativité et la fiabilité des mesures, tout en permettant les comparaisons avec les autres études.

La figure 20 résume les principales caractéristiques retenues pour l'appareil de dégradation. La géométrie générale du système est une colonne aéraulique à débit contrôlé, incluant un système de dégradation thermique par panneau radiant et une mesure de la perte de masse de l'échantillon. Une zone d'établissement de la flamme est prévue, ainsi qu'une section d'établissement de la concentration homogène avant prélèvement par sonde. L'effluent est ensuite filtré avant le rejet à l'atmosphère.

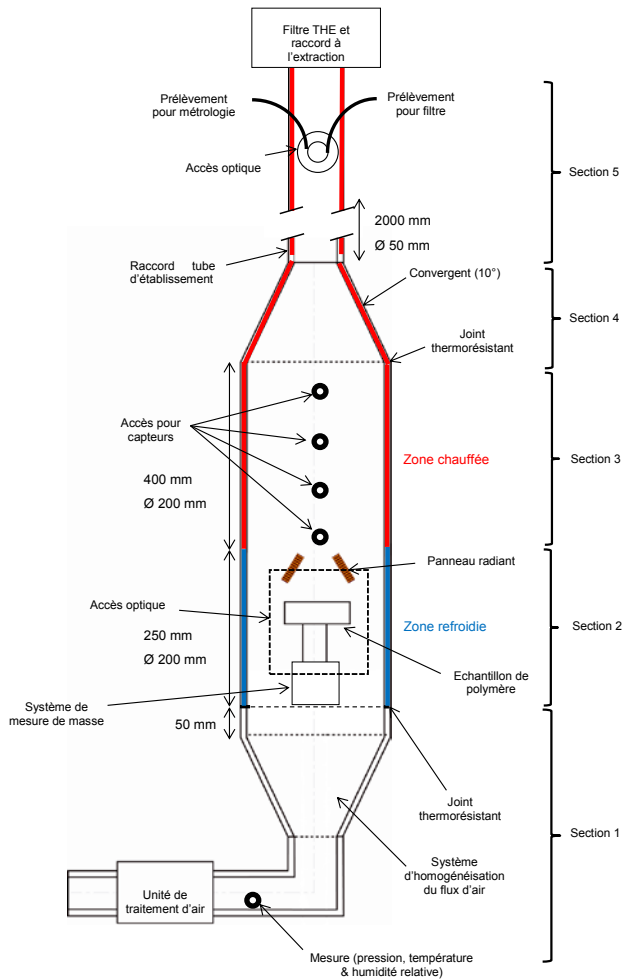


Figure 20. Schéma de principe de l'appareil de dégradation thermique ARTEMIS.

Des accès optiques sont disponibles au niveau de la zone de dégradation thermique, afin de réaliser des mesures PIV. Le système est prévu pour pouvoir travailler à une distance panneau-échantillon de 25 mm mais permet également d'augmenter cette distance jusqu'à 60 mm, afin d'éviter que l'intumescence du PC pose des problèmes (notamment des contacts avec le panneau radiant).

Le système panneau-échantillon permet de travailler en position horizontale ou verticale. En orientation verticale, le flux thermique pourra être imposé du côté du dépôt de particules (feu à l'intérieur de la boîte à gants) ou du côté opposé au dépôt (propagation à la boîte à gants d'un feu d'origine extérieure).

Des moyens métrologiques diversifiés sont par ailleurs associés à ce dispositif, afin de caractériser les particules émises. Plus spécifiquement, la cinétique de mise en suspension a été investiguée à l'aide d'un granulomètre APS associé à un thermodenuder, afin d'extraire la fraction condensable produite par la dégradation du PMMA. La fraction mise en suspension a, quant à elle, été déterminée par prélèvement sur filtres et analysée *a posteriori*. La comparaison des fractions mises en suspension expérimentales et issues du modèle est présentée sur la figure 21 pour deux contaminants particulaires (alumine Al_2O_3 et carbure de tungstène WC). Cette comparaison nous a ainsi permis de valider le modèle de mise en suspension proposé. *In fine*, ce dernier nous permettra de mener à bien une étude paramétrique, afin de souligner l'importance relative de chacun des paramètres physico-chimiques du contaminant particulaire déposé sur du PMMA et, par la même occasion, de proposer des critères de similitude du PuO_2 particulaire.

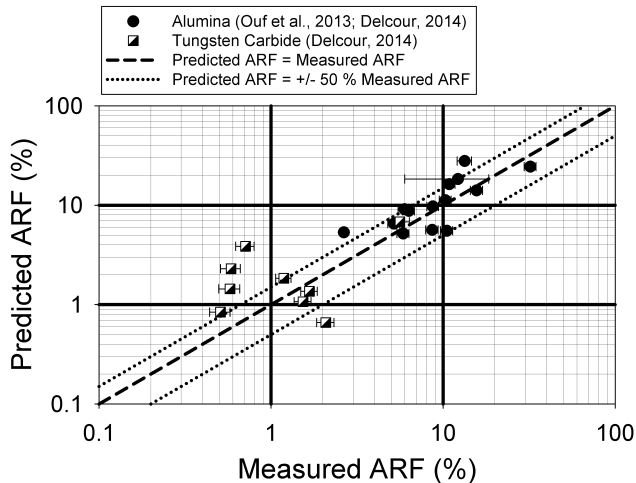


Figure 21. Comparaison mesure-modèle pour la fraction mise en suspension (Al_2O_3 et WC).

2.6 Expérimentations à grande échelle

En parallèle des développements expérimentaux et théoriques réalisés à petite échelle au LPMA, des investigations similaires sont en cours de réalisation à échelle réelle. En effet, un des verrous scientifiques majeurs dans les travaux réalisés à l'IRSN est la prise en compte de l'effet d'échelle. Ainsi, s'il est aisé de réaliser des programmes de recherche à une échelle analytique, il s'avère plus délicat de proposer une démarche afin de transposer les connaissances acquises à de telles échelles à une situation réelle d'incendie (surface de foyer supérieure à 1 m^2).

2.6.1 Caractéristiques des foyers de type boîtes à gants

Les boîtes à gants de référence retenues pour cette étude sont composées majoritairement de polycarbonate (PC) pour les parois internes et de PMMA pour les faces de travail, afin de reproduire la présence de protections biologiques de type Kiowaglass (PMMA dopé par 30 % en masse de plomb). La boîte à gants retenue comporte des faces de 1 m² et se situe dans la moyenne des dimensions des boîtes à gants généralement rencontrées dans les INB françaises.

Les boîtes à gants en question ont ensuite été dégradées dans deux dispositifs expérimentaux. Un premier reproduisant les conditions d'atmosphère libre et fortement ventilé (hotte SATURNE), tandis que le second dispositif est une installation multi-locaux reproduisant le réseau de ventilation et le confinement d'une INB (installation DIVA). Pour la seconde installation, le foyer est faiblement ventilé et fortement confiné.

Pour l'installation SATURNE, une campagne expérimentale a été réalisée en 2013 et a mis en évidence les éléments suivants :

- une puissance supérieure à 2 MW ;
- des flammes courtes et une recirculation dans la boîte à gants, caractéristiques spécifiques d'un réacteur bien mélangé et d'une combustion quasi parfaite ;
- une température homogène au sein de la boîte à gants de 1 200 °C ;
- un flux de chaleur de 100 kW/m² à 50 cm ;
- une consommation élevée de combustible : supérieure à 97 %.

Si nombre des conclusions ont mis en évidence toute la difficulté technique de réaliser des expérimentations de mise en suspension avec de tels foyers, la recirculation dans la boîte à gants et la température homogène de 1 200 °C dans celle-ci posent de nouveaux questionnements sur la phénoménologie même de la mise en suspension. Si la température de 1 200 °C ne sous-entend pas de questionnement sur la stabilité thermique du PuO₂ et des simulants employés (l'alumine et le carbure de tungstène sont parfaitement stables même dans ces conditions), la recirculation souligne toute la spécificité inhérente à la géométrie de la boîte à gants. La figure 22 illustre, à travers plusieurs photographies, la géométrie ainsi que les écoulements au sein de la boîte à gants et le résidu final. On voit ainsi que, même pour une boîte à gants principalement composée de PC, l'intumescence est particulièrement faible du fait des températures et niveaux de puissance atteints.

Pour un tel scénario, *i.e.* pour un foyer ouvert faiblement confiné et fortement ventilé, une étape supplémentaire est de plus à considérer dans la description du mécanisme de mise en suspension. Ainsi, un terme complémentaire de transfert des particules au sein de la boîte à gants à l'issue de leur mise en suspension sera à considérer pour cette situation.



Figure 22. Illustration photographique d'une boîte à gants avant (gauche), pendant sa dégradation (milieu) sous la hotte SATURNE puis à l'issue de sa dégradation sur l'installation DIVA (droite).

Pour l'installation DIVA, présentant un foyer confiné et faiblement ventilé, les enseignements issus du premier essai sont les suivants :

- une phase d'incubation d'une dizaine de minutes, pendant laquelle le feu se développe sur le PMMA placé en face avant, très rapidement suivie de la coulée en fond de boîte à gants des panneaux internes en PC ;
- une phase quasi-stationnaire de près d'une heure, pendant laquelle le PC qui a coulé au fond de la boîte à gants contribue peu à la combustion ;
- une phase d'accélération lorsque le feu se propage sur le panneau de PMMA arrière de la boîte à gants ; cette accélération de la combustion entraîne une baisse rapide de la concentration en O_2 dans le local et conduit à un arrêt brutal du feu ;
- un pic de température interne à la boîte à gants de l'ordre de 800 °C.

À l'inverse des foyers en milieu ouvert et fortement ventilé, les foyers boîtes à gants confinés et faiblement ventilés ne présentent pas de recirculation au sein de la boîte à gants. Néanmoins, dans cette hypothèse, un élément supplémentaire est à considérer par rapport à des expérimentations analytiques de petites dimensions. Ainsi, la formation d'une coulée de PC (voir figure 22) pourrait potentiellement

mobiliser des particules contaminantes généralement disponibles en fond de boîte à gants (voir figure 3).

Nous voyons ainsi, au-delà des difficultés expérimentales que nous aborderons dans la partie suivante, que la phénoménologie de la mise en suspension pour le cas de boîte à gants réaliste nécessite la prise en compte de mécanismes supplémentaires inhérents à la géométrie de celles-ci, ainsi que la configuration aéraulique du foyer.

2.6.2 Méthodologie expérimentale de détermination de la fraction mise en suspension à grande échelle

Avant toute investigation de la fraction mise en suspension à grande échelle, il m'est apparu nécessaire de proposer une méthodologie de détermination de cette fraction et plus particulièrement du coefficient de transfert caractéristique de l'installation (hotte SATURNE ou DIVA) étudiée. L'objectif d'une telle méthodologie est de s'assurer que les résultats obtenus sur de tels dispositifs pourront être réellement interprétés en termes de fraction mise en suspension (coefficient C1) et non d'une conjugaison de fraction mise en suspension C1 et d'une fraction caractéristique du transport/dépôt des particules dans l'installation (coefficient C2).

Afin d'atteindre cet objectif, j'ai proposé l'utilisation de particules traceurs au cours des expérimentations et ce afin de déterminer le coefficient de transfert des aérosols dans l'installation considérée. Une telle approche vise ainsi à permettre l'étude de la mise en suspension de particules simulantes du PuO_2 lors d'incendies de boîtes à gants à grande échelle. L'objectif final de ces travaux est de permettre de déterminer expérimentalement la fraction mise en suspension de particules simulantes du PuO_2 , dont la définition est présentée ci-dessous :

$$F_{\text{MeS}} = Q_{\text{MeS}} \cdot \Delta t / M_{\text{source}}.$$

La fraction mise en suspension F_{MeS} est ainsi calculée à partir du débit massique d'émission Q_{MeS} moyen sur la durée Δt considérée pour déterminer ce débit massique moyen. On retrouve également dans cette définition la masse des particules simulantes du PuO_2 initialement disponible M_{source} .

Le débit massique d'émission Q_{MeS} est déterminé à partir de la concentration de particules mises en suspension C_{MeS} et du coefficient de transfert des particules mises en suspension $K_{\text{T MeS}}$:

$$Q_{\text{MeS}} = C_{\text{MeS}} / K_{\text{T MeS}}.$$

La principale difficulté dans une telle approche réside dans la détermination du coefficient de transfert K_{TMeS} , qui est spécifique à la granulométrie des particules simulantes, ainsi qu'aux conditions aérauliques inhérentes à l'installation et aux conditions expérimentales. J'ai donc proposé d'injecter un traceur particulaire avec un débit massique parfaitement calibré $Q_{traceur}$ et dont le comportement physique est similaire à celui du contaminant particulaire (simulant du PuO_2). En parallèle, et ce afin de quantifier les fluctuations du régime d'écoulement, le coefficient de transfert sera déterminé pour un traceur gazeux (hélium). Pour le traceur particulaire, on cherchera à conserver le même diamètre aérodynamique que les particules contaminantes. Dans ce cas, nous définissons un coefficient de transfert, relatif au traceur, $K_{T\ traceur}$:

$$K_{T\ traceur} = C_{traceur} / Q_{traceur},$$

avec $C_{traceur}$ la concentration massique en particules « traceurs » au point de prélèvement (g/m^3) et $Q_{traceur}$ le débit massique de particules « traceurs » au point d'injection (g/h).

Cette étude métrologique a été réalisée sur l'installation SATURNE. La figure 23 présente le dispositif expérimental mis en œuvre sur l'installation SATURNE et repose sur l'injection maîtrisée d'un traceur gazeux (hélium) et d'un traceur particulaire (alumine Durmax SPM102). Le traceur gazeux (hélium) est injecté à l'aide d'un régulateur de débit massique (Brooks), tandis que le traceur particulaire est injecté à l'aide d'un générateur à brosse rotative (Palas RBG1000) dont le débit massique a été au préalable qualifié. Ces deux traceurs sont ensuite mélangés dans une cane en inox et sont injectés au-dessus de la boîte à gants.

Les gaz et aérosols émis lors de la dégradation thermique de la boîte à gants sont échantillonnés dans la conduite d'extraction de la hotte SATURNE à l'aide d'une sonde isocinétique de prélèvement, associée à une conduite de dilution afin de réduire la température du prélèvement de plus de 500 °C à moins de 120 °C pendant l'expérimentation. Les particules sont ensuite échantillonnées à l'aide d'un précipitateur électrostatique, afin d'assurer un échantillonnage à grande efficacité tout en évitant la perte de charge associée à un dispositif de prélèvement de type média filtrant. Un prélèvement supplémentaire sur filtre est ensuite réalisé en aval du précipitateur électrostatique pour prévenir un éventuel dysfonctionnement de celui-ci.

Les traceurs particulaires et gazeux sont injectés tout au long de la dégradation thermique de la boîte à gants et, *in fine*, la masse de particules de traceurs recueillies est déterminée par analyse ICP-MS de l'aluminium (après lessivage du précipitateur

électrostatique). La concentration en hélium est par ailleurs déterminée à l'aide de spectromètres placés en aval du préleveur sur filtre.

La comparaison de ces deux coefficients de transfert est proposée sur la figure 23, notons que le coefficient de transfert idéal correspond à l'inverse du débit volumique d'extraction de la hotte SATURNE. On constate tout d'abord que le coefficient de transfert de l'hélium n'est pas identique au coefficient de transfert théorique, soulignant l'inhomogénéité de l'écoulement au point de prélèvement. Une telle inhomogénéité ne représente néanmoins pas une difficulté expérimentale puisque nous disposons dorénavant d'une méthode de détermination du coefficient de transfert gazeux. *In fine*, la comparaison du coefficient de transfert hélium et alumine souligne le très bon accord avec ces deux paramètres. Un écart de moins de 20 % est ainsi observé, confirmant la fiabilité de la méthodologie proposée pour le cas des particules simulantes du PuO_2 .

Nous disposons donc ici d'une méthode de détermination du coefficient de transfert. À ma connaissance, aucune étude expérimentale à grande échelle ne s'est attachée à déterminer le coefficient de transfert gazeux et particulaire pour des foyers aussi complexes que ceux de boîtes à gants. Cette première étape permettra donc de déterminer à demeure la réelle fraction mise en suspension et ainsi de faire le lien avec les travaux réalisés à échelle analytique dans mon laboratoire.

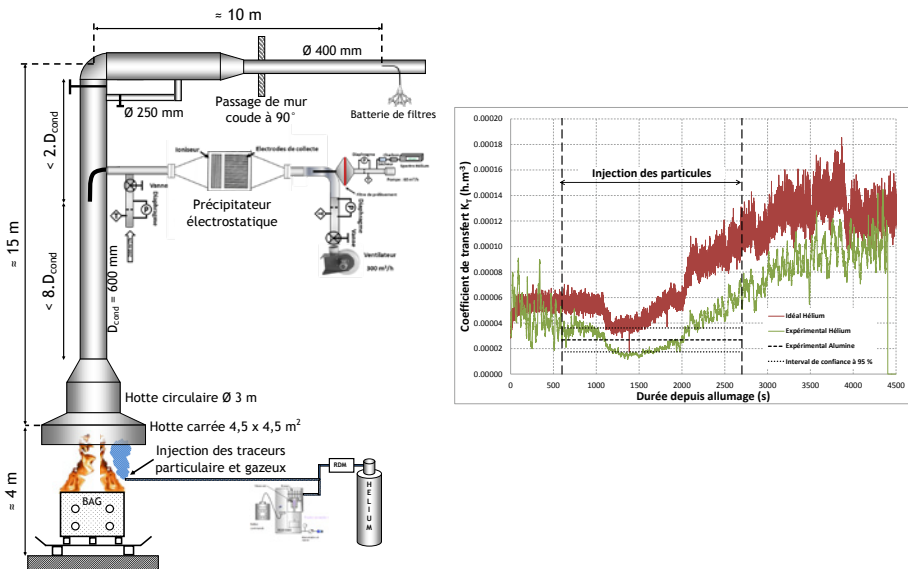


Figure 23. Illustration schématique du dispositif de détermination du coefficient de transfert et évolution de celui-ci au cours d'un feu de boîte à gants sous la hotte SATURNE.

2.7 Perspectives

À ce jour, nous disposons donc, au sein de l'IRSN, de connaissances scientifiques reposant sur des expérimentations réalisées à échelle analytique et permettant de décrire beaucoup plus précisément la phénoménologie du mécanisme de mise en suspension lors de la dégradation thermique de matériaux polymères. Ces connaissances ont été valorisées dans la base de données sur la mise en suspension (BADIMIS)⁵ développée par mon laboratoire. Néanmoins, il convient de garder à l'esprit que la finalité de ces activités réside dans un scénario le plus réaliste possible, mettant en jeu des contaminants particuliers de type PuO_2 pour des situations complexes d'incendie de boîtes à gants. Dans ce cadre, je propose ci-dessous une stratégie visant à mener en parallèle des développements analytiques sur les mécanismes unitaires de mise en suspension mais aussi de transposer ces résultats à échelle réelle en réalisant des expérimentations spécifiques mettant en œuvre des boîtes à gants réalistes.

Dans les dix prochaines années, mes efforts sur la thématique de la mise en suspension en cas d'incendie vont donc porter sur les éléments suivants :

- validation du choix du simulant du PuO_2 pour un support de type PMMA. En particulier, une campagne expérimentale est actuellement en cours afin de s'assurer de la pertinence des critères de similitude identifiés dans la thèse de Simon Delcour. Une récente modification de l'installation ARTEMIS va me permettre de réduire l'incertitude liée à la polydispersion des contaminants particuliers en utilisant un impacteur en cascade à grand débit ;
- quantification de l'efficacité unitaire de mise en suspension de particules lors de l'éclatement des bulles de PMMA. Ce travail est réalisé par un étudiant en école d'ingénieurs et repose sur l'analyse de clichés MEB de plaques contaminées de PMMA avant et après dégradation thermique ;
- identification du simulant du PuO_2 sur support combustible de type polycarbonate. Pour ce support, le transport des particules dans le résidu charbonneux formé lors de l'intumescence du PC sera investigué. Une étude similaire sera réalisée en limitant ce phénomène, tout comme nous l'avons observé lors des expérimentations à grande échelle sur l'installation SATURNE pour des températures et des flux très élevés ;
- afin d'étudier la cinétique de mise en suspension, le développement d'outils métrologiques s'avère indispensable. Ainsi, la réflexion entamée sur l'utilisation de la spectroscopie induite par ablation laser (LIBS) au cours de la thèse de

5 <http://badimis.irsn.fr/>

Simon Delcour sera poursuivie et des essais préliminaires seront réalisés sur l'installation ARTEMIS afin de juger de la sensibilité de cette méthode analytique. Un travail en collaboration sera envisagé avec Jean-Baptiste Sirven du CEA, afin d'améliorer la sensibilité de la LIBS pour le cas de particules microniques d'oxydes métalliques pouvant simuler le PuO_2 ;

- sur le plan de la modélisation, les travaux de Simon Delcour ont permis de proposer une approche novatrice mais partiellement représentative. L'intégration des mécanismes d'arrachement par des tourbillons des particules de la couche mise en suspension devra être réalisée. Sur ce point, la transposition du modèle de mise en suspension Rock'n Roll (Biasi *et al.*, 2001 ; Reeks et Hall, 2001) à cette situation doit être menée ;
- les expérimentations de feux de boîtes à gants réelles ont mis en évidence, dans des conditions de ventilation naturelle, un phénomène de recirculation. Dans cette situation, la boîte à gants peut être assimilée à un réacteur parfaitement mélangé, pouvant donner lieu à des vitesses de frottement aux parois suffisamment élevées pour mettre en suspension les particules. Afin d'étudier ce mécanisme, il conviendra de caractériser les vitesses d'écoulement au sein de la boîte à gants lors de sa dégradation et de comparer ces vitesses avec celles donnant lieu à la mise en suspension de particules déposées sur des surfaces solides, telles que les fonds de boîtes à gants en inox. Pour ce faire, un simulateur de boîtes à gants sera développé au LEF et couplé avec un dispositif de type PIV.
- *In fine*, la réalisation d'expérimentations de mise en suspension pour une boîte à gants à échelle réelle doit être poursuivie. À ce jour, la méthodologie de détermination de la fraction mise en suspension à grande échelle a été validée et un protocole de contamination de la boîte à gants par une poudre simulant le PuO_2 est en cours de développement. La prochaine étape consiste en la réalisation d'une première campagne expérimentale, en considérant une contamination des parois verticales puis du fond de la boîte à gants uniquement. De telles expériences permettront de confronter le modèle de mise en suspension développé à une échelle analytique au modèle intégrant le phénomène de mise en suspension supplémentaire induit par la géométrie particulière d'une boîte à gants.

Chapitre 3

Production d'aérosols carbonés par procédés de combustion

Une source supplémentaire d'impact d'un incendie sur le confinement des INB réside dans les aérosols issus de la dégradation thermique des combustibles mis en jeu. La seconde thématique principale de mes travaux de recherche à l'IRSN porte donc sur la production d'aérosols carbonés lors d'un incendie. L'objectif de ce travail est de fournir des données fiables ainsi que de proposer des modèles de prédiction des propriétés physico-chimiques des aérosols émis dans de telles situations.

3.1 *Position du problème et stratégie de recherche*

Si les travaux de recherche sur les aérosols émis lors des procédés de combustion sont multiples en ce qui concerne les émissions automobiles (Kittelson, 1998 ; Matti Maricq, 2007), aéronautiques (Liati *et al.*, 2014 ; Lobo *et al.*, 2015 ; Masiol et Harrison, 2014), de feux de biomasse ou de chaudières domestiques (Arffman, Marjamäki et Keskinen, 2011 ; Arora et Jain, 2015 ; Leskinen *et al.*, 2014), les développements et études menés spécifiquement sur les émissions particulières issues d'incendies industriels à grande échelle et généralement confinés sont limités. Depuis plusieurs

décennies, les industriels ainsi que les autorités en charge de la sûreté nucléaire ont pris conscience de l'importance des aérosols produits vis-à-vis du maintien du confinement des substances radioactives au sein d'une INB. Ainsi, les suies jouent un rôle significatif sur le bilan radiatif des flammes (Cheung, Yuen, Yeoh et Cheng, 2004 ; Wen, Huang et Roberts, 2001), peuvent transporter des espèces toxiques/oxydantes ou encore radioactives (Butler et Mulholland, 2004 ; Jung, Guo, Anastasio et Kennedy, 2006), se déposer dans les locaux ou dans le réseau de ventilation (Butler et Mulholland, 2004 ; Floyd, K. et O. 2014), donner lieu à des dysfonctionnements électriques (Tanaka et Nowlen, 2001) ainsi qu'au colmatage des filtres à très haute efficacité (THE) des réseaux de ventilation (Gregory *et al.*, 1991 ; Gregory, Martin, Smith et Fenton, 1982). On peut ainsi aisément saisir toute la complexité et la variété des études et recherches à réaliser sur le thème des aérosols émis lors d'un incendie, dans le contexte particulier de la sûreté des installations nucléaires. J'ai donc adopté, dès mes travaux de thèse, une stratégie de caractérisation de ces aérosols, afin d'améliorer les connaissances sur les propriétés physico-chimiques et sur les grandeurs d'intérêt utiles à la compréhension du comportement physique et chimique des suies au sein d'un local incendie.

Ce travail de caractérisation de la suie produite lors d'incendies a été mené à l'aide de moyens métrologiques existants, qu'il a fallu éprouver, et à l'aide de moyens, outils et protocoles innovants, développés et validés avec divers partenaires. À l'issue de ces développements, je les ai mis en œuvre sur des installations de production d'aérosols de combustion à petite échelle afin d'alimenter une base de données sur leurs propriétés physico-chimiques. Au-delà de cette base de données, ces travaux ont permis de mettre en évidence des corrélations, à ce jour empiriques, mais qui permettent de prédire les propriétés de ces aérosols pour des situations diverses. Ces différentes méthodologies ont ensuite été appliquées à des situations réelles d'incendie sur des installations à échelles intermédiaires puis à grandes échelles. Une réflexion, toujours en cours, a de plus été menée afin d'investiguer l'effet d'échelle. En parallèle à ces développements, un travail constant de transposition de ces méthodologies de mesure a été mené à travers des collaborations portant sur la caractérisation des nanoparticules produites par pyrolyse ou ablation laser ainsi que par des foyers aéronautiques.

3.2 État de l'art

Les connaissances sur les aérosols issus de procédés de combustion sont en constante évolution depuis plusieurs décennies. La figure 24 illustre de façon schématique le processus de formation des suies lors de la combustion. La première étape consiste

en la pyrolyse du matériau en question et la production de molécules précurseurs des suies. Sur ce premier point, le débat au sein de la communauté scientifique sur les réels précurseurs des suies est encore vif et fait l'objet de nombreuses études (Bockhorn et Schäfer, 1994 ; El-Leathy, Kim, Faeth et Xu, 2012 ; Frenklach et Wang, 1991 ; Frenklach, 2002 ; Kennedy, 1997). À la suite de ce premier processus, les précurseurs de suie vont s'agglomérer, afin de former des nucléis de plusieurs centaines d'unités de masse atomique et dont le diamètre est de l'ordre d'une dizaine d'Angströms. Produites dans les zones les plus réactives des flammes, ces particules vont coaguler et adsorber des molécules à leur surface, donnant lieu à la production des monomères constitutifs des suies.

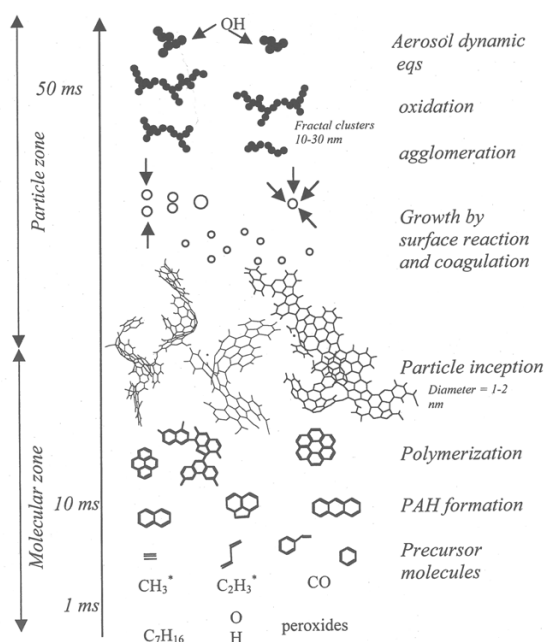


Figure 24. Illustration schématique des processus physico-chimiques mis en jeu lors de la formation de particules de suie⁶.

L'agitation brownienne régissant le comportement physique de ces particules, ces dernières vont s'agglomérer et, selon leur position dans la flamme, donner lieu à des agglomérats ou des agrégats de suies. Pour les premiers, l'énergie induite par la collision de deux particules primaires ne s'avère pas suffisante pour donner lieu à une fusion partielle des particules et les monomères constituant ces agglomérats sont ainsi liés par des liaisons de type Van Der Waals. Pour le cas des agrégats,

6 <http://acerc.byu.edu/News/Conference/2003/Presentations/Pugmire.pdf>

la microstructure des monomères ainsi que l'énergie induite par la collision suffisamment élevée permettent de donner lieu à une fusion partielle de ces particules. Dans la grande majorité des cas, et plus particulièrement encore pour des flammes de diffusion, les suies présentent une morphologie de type agrégat. Brasil *et al.* (Brasil, Farias et Carvalho, 1999) proposent une définition géométrique de ce phénomène de fusion partielle entre monomères. Ils ont ainsi introduit la notion de taux de recouvrement projeté $C_{ov,P}$ (généralement mesuré sur des clichés de microscopie électronique TEM à deux dimensions d'où la notion de projection) de deux particules primaires conjointes i et j , présentant un diamètre moyen $\overline{d_{pp}}$ et une distance entre leurs centres de masse d_{ij} :

$$C_{ov,P} = \frac{\overline{d_{pp}} - d_{ij}}{\overline{d_{pp}}}$$

Le taux de recouvrement projeté moyen $\overline{C_{ov,P}}$ peut être corrélé à sa valeur tridimensionnelle réelle C_{ov} par une relation empirique (Brasil *et al.*, 1999) :

$$C_{ov} = \zeta_1 \cdot \overline{C_{ov,P}} - \zeta_2,$$

avec ζ_1 et ζ_2 constantes empiriques valant respectivement $1,1 \pm 0,1$ et $0,2 \pm 0,02$.

In fine, des collisions entre agrégats peuvent donner lieu à la formation d'agglomérats dans les zones les plus « suittantes » de la flamme. En parallèle de ces processus producteurs de suies, l'oxydation des suies, par divers radicaux et molécules, vient contrebalancer l'augmentation de la masse totale de suies.

À travers cette description très synthétique et analytique du processus de formation des suies dans les flammes, la conclusion majeure de l'ensemble de ces travaux réside dans la morphologie tout à fait spécifique de ces particules et dont la description a été rendue possible par l'avènement de la théorie fractale développée par Mandelbrot (Mandelbrot, 1983). L'application de cette théorie au cas des aérosols émis par des procédés de combustion a ensuite été réalisée dans les années 80/90 et l'émergence des outils de microscopie électronique a permis de conforter ces développements et de fournir une description de plus en plus fidèle et réaliste de la morphologie, de la composition mais aussi de la microstructure. Ainsi, depuis Jullien et Botet (Jullien et Botet, 1987) et Köylü *et al.* (Köylü, Faeth, Farias et Carvalho, 1995), l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur une description quasi-fractale de la morphologie de ces particules. En effet, au-delà des procédés physico-chimiques

donnant lieu à la formation des particules élémentaires de suie, le comportement physique de ces particules élémentaires ou monomères est principalement régi par la diffusion. Plus précisément, il est généralement limité par la diffusion brownienne et la théorie de l'agglomération limitée par la diffusion (*DLA* en anglais) permet de décrire d'une manière tout à fait fidèle la morphologie des agrégats de monomères de suie. La relation fractale associée à une telle approche est décrite ci-dessous :

$$N_{pp} = k_f \left(\frac{D_g}{D_{pp}} \right)^{D_f}$$

avec :

- N_{pp} le nombre de monomères composant l'agrégat ;
- k_f le préfacteur fractal ;
- D_g le diamètre de giration de l'agrégat (diamètre d'une sphère ayant le même moment d'inertie que l'agrégat) ;
- D_{pp} le diamètre des particules primaires composant l'agrégat ;
- D_f la dimension fractale.

Bien évidemment, cette description analytique de la formation des suies dans les flammes s'avère pertinente pour des flammes de diffusion de combustibles gazeux et a fait l'objet de multiples travaux et développements. Il serait néanmoins maladroit d'étendre une telle description à tout type de combustible et de régime de combustion, qu'il soit liquide ou solide, et encore plus d'origines et de configurations très diverses comme c'est le cas pour un incendie industriel de grande échelle. Au regard de ces nombreux développements reposant sur des brûleurs de laboratoire, la littérature reste très limitée pour des combustibles plus complexes et représentatifs d'incendies réels. Les travaux menés sur les aérosols émis lors de la dégradation thermique de matériaux solides ou liquides restent souvent limités à la détermination du facteur d'émission (masse de suies produite par masse de combustible consommée) ou de la distribution granulométrique. Plus encore, dans la majorité des cas, la caractérisation des ces émissions particulières est réalisée en champ proche et sur des installations analytiques. Dans de nombreux cas, ces travaux répondent à des questionnements liés à la toxicité des fumées d'incendie et au possible transport d'espèces toxiques à la surface des suies. À ma connaissance, peu de travaux ont été menés afin d'apporter conjointement des informations sur la taille, le facteur d'émission, la morphologie de ces particules, pour un ensemble conséquent de combustibles.

À la vue de ce constat et en considérant que la morphologie est une donnée fondamentale si l'on souhaite décrire le comportement physico-chimique des suies émises lors d'un incendie, j'ai réalisé plusieurs travaux visant à caractériser et à prédire les propriétés physico-chimiques de ces particules. En préambule à ces études, j'ai de plus proposé et validé des protocoles d'analyse dimensionnelle et morphologique de ces aérosols afin d'assurer la représentativité des informations obtenues lors de ces travaux.

3.3 Protocole d'analyse morphologique des aérosols émis lors d'un incendie

3.3.1 Validation d'un protocole d'échantillonnage

En préalable à toute étude des propriétés physico-chimiques des aérosols émis lors d'un incendie, j'ai souhaité valider les moyens métrologiques disponibles afin de déterminer les paramètres morphologiques de ces particules. Si la méthode de référence d'analyse morphologique de ces particules est la microscopie électronique en transmission MET (Dobbins et Megaridis, 1987 ; Köylü *et al.*, 1995 ; Medalia et Heckman, 1969 ; Medalia, 1967 ; Megaridis et Dobbins, 1990), la littérature s'avère limitée sur l'influence des protocoles de prélèvement de ces particules sur des grilles MET. J'ai donc réalisé, en collaboration avec le CORIA et le LISA, une étude spécifique reposant sur une flamme de diffusion d'éthylène. Quatre méthodes de prélèvement, couramment employées pour échantillonner les particules de suies sur grilles MET, ont été mises en œuvre : d'une part, une méthode *in situ* reposant sur la précipitation thermophorétique et consistant en l'insertion d'une grille MET directement dans la flamme à l'aide d'un piston pneumatique (*thermophoretic piston probe* TPP), d'autre part, trois méthodes appliquées en aval d'un système de dilution commercial FPS 4000 de la société DEKATI. Ce système de dilution avait déjà été validé, dans le cadre de mes travaux de thèse, en termes de facteur de dilution et de pénétration des particules. Fort de ce constat, trois méthodes de prélèvement ont été employées, une méthode reposant elle aussi sur la thermophorèse (*thermophoretic particle sampler* – TPS), une seconde méthode de filtration sur membrane en polycarbonate nuclepore puis transfert sur grilles MET (NFS) et une dernière méthode consistant en l'insertion d'une grille perpendiculairement à l'écoulement [*insertion particle sampler* – IPS (Van-Hulle, Talbaut, Weill et Coppalle, 2002)]. Nous avons considéré comme référence les échantillons prélevés à l'aide de la méthode *in situ* TPP et les trois autres méthodes ont été comparées à cette référence (voir figure 25).

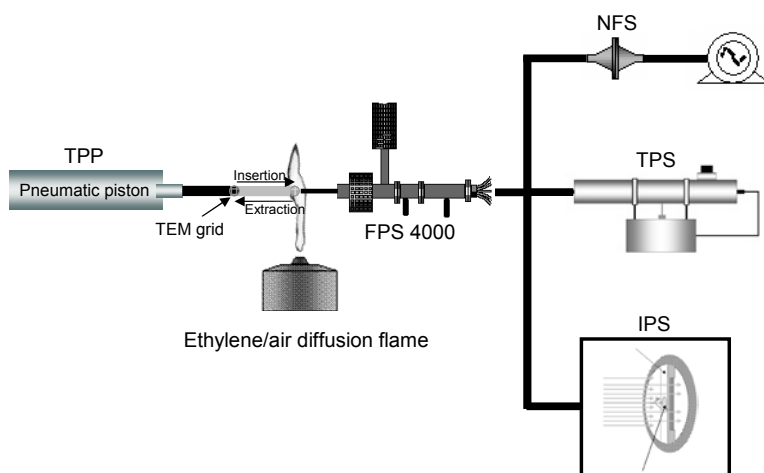


Figure 25. Dispositif expérimental de comparaison des méthodes d'échantillonnage pour analyse morphologique.

Plus de détails sur la méthode d'analyse des clichés de microscopie électronique en transmission sont disponibles dans Ouf *et al.* (Ouf, Yon, Ausset, Coppalle et Maillé, 2010). Les résultats de l'analyse morphologique des échantillons recueillis par ces quatre méthodes sont présentés dans le tableau 2. En termes de distribution granulométrique des particules primaires et de dimension fractale, les méthodes TPP, IPS et TPS ont donné des résultats tout à fait similaires, confirmant la représentativité des échantillons conditionnés par le système de dilution FPS 4000. En ce qui concerne la méthode de filtration sur membrane (NFS), le protocole de transfert sur grilles MET s'est avéré inadapté à l'étude des paramètres morphologiques des suies, puisque donnant lieu à une surestimation conséquente de la taille des monomères D_{pp} et du coefficient de recouvrement C_{ov} ainsi qu'une sous-estimation significative de la dimension fractale D_f .

Tableau 2. Évolution des paramètres morphologiques en fonction de la méthode de prélèvement (Ouf *et al.*, 2010).

Sampling method	Number of primary particles	\overline{D}_{pp} (nm)	Number of pairs of overlapped primary particles	Overlap coefficient C_{ov}
TPP	814	24.4 (5.2)	111	0.18 (0.05)
TPS	764	26.9 (5.9)	113	0.20 (0.04)
IPS	958	26.8 (5.8)	90	0.17 (0.05)
NFS	904	37.1 (6.6)	229	0.23 (0.03)

En parallèle de cette étude comparative, je me suis intéressé à l'influence des conditions de stockage des échantillons sur les paramètres morphologiques de suies.

Ainsi, dans les conditions normales atmosphériques sur une durée de plusieurs mois, le coefficient de recouvrement C_{ov} des particules primaires a évolué de 0,15 à 0,25 (voir figure 26), rendant ainsi impossible l'étude de ces particules plusieurs mois après leur prélèvement. Afin de mitiger cette évolution, nous avons aussi étudié ces paramètres morphologiques pour des échantillons stockés dans une cellule d'inertage, à l'abri de la lumière et dans une atmosphère inerte d'azote. Dans de telles conditions, le phénomène de coalescence des particules primaires est fortement réduit.

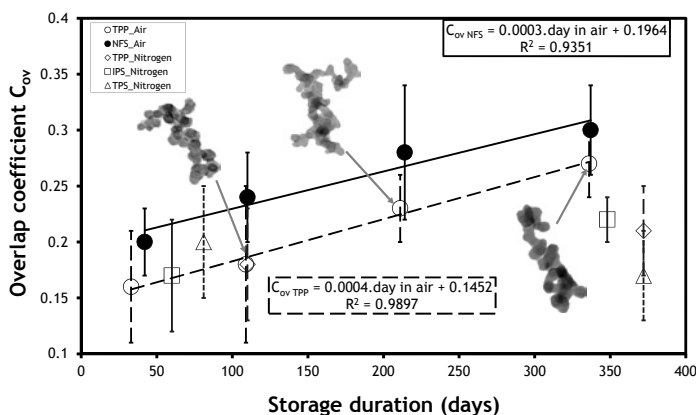


Figure 26. Évolution du coefficient de recouvrement C_{ov} en fonction de la durée et du protocole de stockage (Ouf et al., 2010).

À l'issue de cette étude, j'ai donc systématiquement utilisé le dispositif de prélèvement par thermophorèse TPS associé au protocole d'analyse présenté dans Ouf et al. (Ouf et al., 2010) afin d'investiguer la morphologie des suies. Qui plus est, le protocole de stockage des échantillons sous azote et à l'abri de la lumière est appliqué à l'ensemble de nos échantillons.

Une question résidait encore néanmoins quant à l'éventuelle orientation des suies lors de leur échantillonnage par précipitation thermophorétique au sein du TPS. Pour ce faire, j'ai réalisé des dépôts de suies produites par un générateur de suies, le miniCAST, sur des grilles MET à l'aide du TPS et pour des diamètres de mobilité maîtrisés (à l'aide d'un analyseur de mobilité électrique). Une analyse en trois dimensions des particules ainsi échantillonnées a été réalisée par nano-tomographie électronique (Ouf, Yon et Frébourg, 2011). Le principe de la nano-tomographie électronique réside dans l'utilisation d'un microscope électronique en transmission afin d'imager les objets, permettant ainsi de disposer d'une résolution inférieure au nanomètre, associé à un platine porte-échantillon goniométrique permettant d'incliner les échantillons sur des angles allant de -70° à $+70^\circ$. Un logiciel spécifique

(*Digital Micrograph*) permet d'établir des tomogrammes par pas de 1° , tout en corrigeant le déplacement de l'objet étudié ainsi que la variation de focus liés à l'inclinaison de l'échantillon. L'apport principal de ce travail par rapport aux précédentes études disponibles dans la littérature (Adachi, Chung et Buseck, 2010 ; Adachi, Chung, Friedrich et Buseck, 2007 ; van Poppel *et al.*, 2005) réside dans la comparaison des résultats expérimentaux avec des données obtenues numériquement à l'aide d'un code de génération DLCA (Yon, Ouf, Coppalle et Talbaut, 2010), permettant ainsi d'identifier ou d'écarter une orientation préférentielle des agrégats lors de leur échantillonnage. La figure 27 (Ouf *et al.*, 2011), représente l'évolution du nombre de particules primaires constituant des agrégats produits par le générateur miniCAST ou numériquement par une approche DLCA en fonction de l'angle d'observation (angle de tilt du MET).

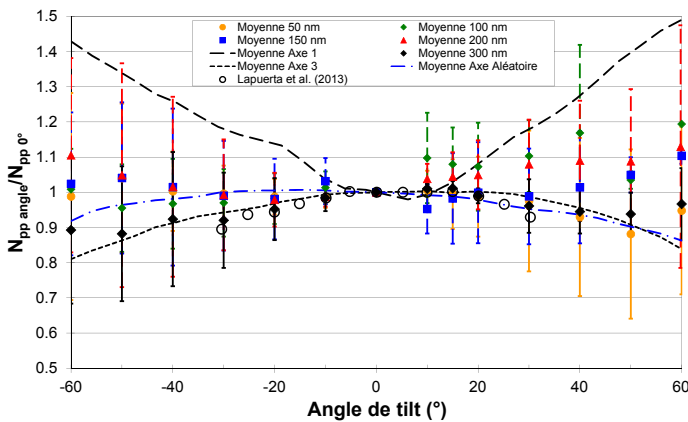


Figure 27. Évolution du nombre de monomères constituant des agrégats de suie produits par le miniCAST en fonction de l'angle d'observation MET.

Pour cette seconde approche, trois axes privilégiés d'orientation des agrégats numériques ont été investigués. Deux selon les deux axes principaux d'inertie des agrégats et un troisième considérant une orientation totalement aléatoire des agrégats lors de leur dépôt. Il apparaît ainsi que les agrégats déposés expérimentalement par thermophorèse ne présentent aucune orientation privilégiée et ne s'orientent donc pas spécifiquement dans le champ de température.

3.3.2 Validation d'un protocole d'analyse d'images

À l'issue de la validation du protocole de prélèvement sur grilles de microscopie électronique en transmission, la seconde et dernière étape à investiguer était l'analyse statistique des clichés MET. Lors d'une telle analyse, le premier paramètre à

déterminer est le diamètre des particules primaires constituant les agrégats de suie. Cette grandeur physique de base des suies est généralement déterminée manuellement sur les clichés MET. Cette méthode reposant fortement sur l'identification visuelle des monomères au sein des agrégats, il est alors légitime de suspecter un effet « opérateur » sur le diamètre final de ces particules. Plus encore, la question du nombre de particules primaires nécessaires à une détermination fiable et juste de leur distribution granulométrique est encore à ce jour ouverte. Concernant l'effet « opérateur », la figure 28 présente la comparaison (non publiée) entre les diamètres médians obtenus par deux opérateurs différents sur les suies produites par la flamme d'éthylène utilisée dans les travaux de Ouf *et al.* (Ouf *et al.*, 2010).

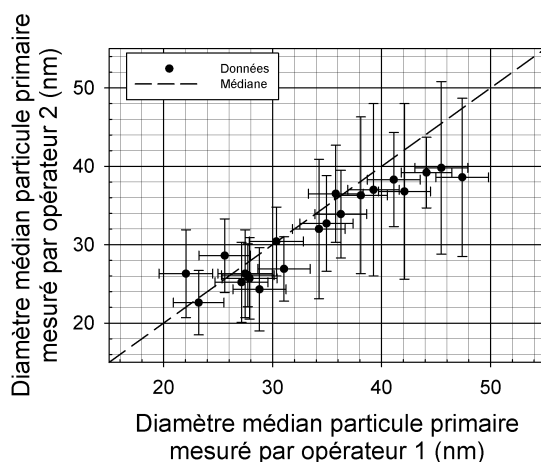


Figure 28. Comparaison des diamètres médians de particules primaires mesurés par deux opérateurs pour des suies produites par la flamme d'éthylène de Ouf *et al.* (Ouf *et al.*, 2010).

Si l'accord est relativement acceptable pour les faibles valeurs de diamètre médian, un écart significatif est à noter pour les diamètres supérieurs à 40 nm. Bien entendu, une telle disparité est fortement dépendante des opérateurs et du type de suies. Plus encore, les écarts types associés à ces diamètres médians ne permettent pas toujours de conclure à de réelles différences entre divers opérateurs. Afin de pallier ces disparités, liées à différentes perceptions du diamètre des particules primaires, une méthode d'analyse automatique de ce paramètre a été développée par Alexandre Bescond dans le cadre de sa thèse. Le principe de cette méthode robuste et fiable de détermination automatisée du diamètre de particules primaires repose sur le concept de distribution d'échelle mesurée à partir d'un outil d'analyse image dénommé EDM (*Euclidian Distance Mapping*). De plus amples détails sur le principe de cette méthode sont disponibles dans l'article de Bescond *et al.* (Bescond *et al.*, 2014) et dans

l'habilitation à diriger les recherches de Jérôme Yon (Yon, 2014). Sur ce développement, ma contribution majeure a été de participer à la phase de validation de cette technique à partir d'images TEM analysées manuellement. La figure 29 présente une comparaison entre les valeurs obtenues à partir de cette méthode automatisée et l'analyse manuelle de clichés TEM de suies produites par le générateur miniCAST. L'accord est ici tout à fait remarquable et permet, après seuillage des clichés MET, de déterminer de manière quasi automatisée le diamètre des particules primaires pour des sources diverses.

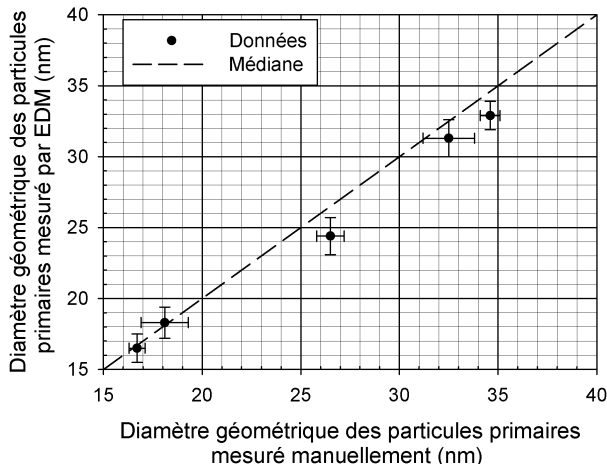


Figure 29. Comparaison des diamètres géométriques de particules primaires mesurés à l'aide de la méthode EDM et manuellement d'après Bescond et al. (Bescond et al., 2014).

Nous disposons donc d'une méthode automatique et fiable de détermination du diamètre des particules primaires. À l'issue de cette première étape de l'analyse MET, les clichés seuillés sont ensuite analysés à l'aide d'une routine MATLAB, qui vise à déterminer la surface projetée de l'agrégat (nombre de pixels noirs constituant l'image MET) ainsi que le diamètre de giration D_g de l'objet étudié. Il convient alors de transposer les informations obtenues sur des projections 2D (clichés MET) vers des propriétés physiques des suies qui présentent une morphologie tridimensionnelle. Pour ce faire, on utilise généralement les lois de transposition introduites par Köylü et al. (Köylü et al., 1995) :

$$N_p = k_a \cdot \left(\frac{A_a}{A_{pp}} \right)^a$$

$$\text{et } R_{g3D} = \sqrt{\frac{D_{f3D} + 2\alpha}{D_{f3D} + 2}} \cdot R_{g2D}$$

Ces lois empiriques permettent ainsi aisément de déterminer les propriétés réelles des suies à partir des clichés MET. Celles-ci ont été obtenues à partir d'agrégats générés numériquement et dont l'analyse a été confortée par des observations MET à plusieurs angles d'agrégats réels de suies. À la lecture de la publication pionnière de Köylü *et al.* (Köylü *et al.*, 1995) il nous est cependant apparu une limitation fondamentale dans son utilisation. En effet, l'utilisation d'un code de génération d'agrégats de type *Diffusion Limited Cluster Aggregation* (DLCA) limitait la gamme de dimension fractale à des valeurs proches de 1,8. De telles dimensions fractales sont bien évidemment représentatives de la morphologie des suies fraîchement produites par des brûleurs de laboratoire mais l'évolution de la morphologie dans l'atmosphère ou dans un foyer incendie confiné induit, comme nous le verrons par la suite, une évolution significative de cette structure. En collaboration avec Jérôme Yon, un outil de génération d'agrégats synthétiques a été développé afin de produire des agrégats de morphologie variable. Cet outil repose sur une approche balistique de l'agrégation. Ainsi, les paramètres morphologiques (dimension fractale D_f et préfacteur k_f) sont imposés en entrée de ce code de génération et une première particule primaire est placée dans le domaine virtuel. Une seconde particule est alors injectée de manière balistique et les grandeurs morphologiques de l'agrégat ainsi formé sont déterminées. Si elles correspondent, à un intervalle de confiance près, aux grandeurs d'entrée, la particule primaire injectée est conservée dans sa position sinon elle est supprimée et une nouvelle particule primaire est générée. Un schéma de principe de cet outil de génération et des exemples d'agrégats générés sont présentés sur la figure 30.

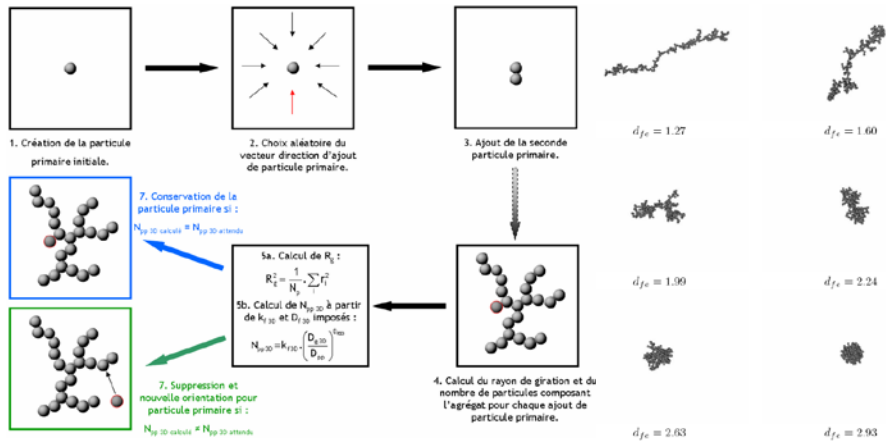


Figure 30. Principe de génération balistique d'agrégats de morphologie fractale imposée et illustration d'agrégats synthétiques (Ouf, Vendel et Yon, 2008).

Un ensemble conséquent d'agrégats de nombre de particules primaires et de grandeur morphologique variables a ainsi été généré. Nous avons alors produit des images projetées de ces objets selon plusieurs angles et déterminé les propriétés morphologiques de ces objets. Sur chacune de ces images projetées, le rayon de giration 2D R_{g2D} a été déterminé ainsi que la longueur maximale projetée L et les dimensions de la boîte encadrant l'agrégat (H pour longueur et W pour largeur). Je présente, sur la figure 31, l'évolution du ratio liant ces différentes dimensions caractéristiques des agrégats en fonction de leur dimension fractale. Une validation des résultats obtenus avec un outil balistique non physique a été réalisée en les comparant aux résultats obtenus à partir d'un code de génération de type DLCA (D_f proche de 1,8). *In fine*, des corrélations empiriques ont été proposées et le paramètre le moins sensible à la dimension fractale semble être la longueur maximale projetée L , en accord avec les travaux de la littérature et les résultats obtenus pour le code DLCA.

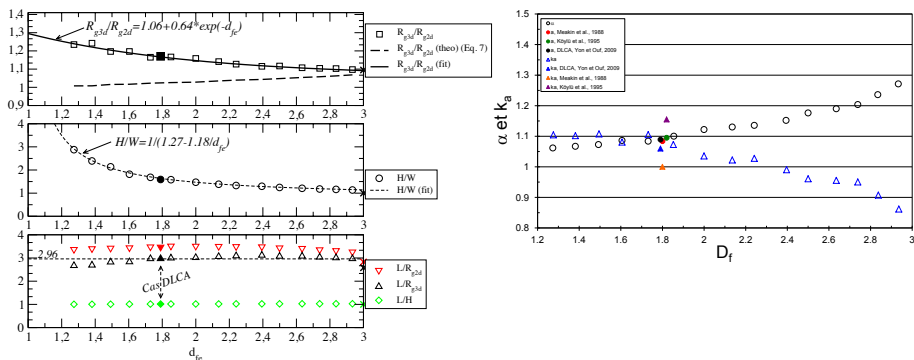


Figure 31. Évolution des relations liant les dimensions caractéristiques des agrégats et des paramètres de la loi empirique de transposition 2D/3D en fonction de leur dimension fractale.

Le second paramètre fondamental qu'il convient de déterminer lors de l'analyse morphologique des suies est le nombre de particules primaires composant ces agrégats. Pour ce faire, on utilise généralement une loi de projection permettant, à partir de l'analyse de l'image projetée de l'agrégat, de déterminer le nombre réel de particules primaires le composant. Cette approche, proposée par Köylü *et al.* (Köylü *et al.*, 1995), est cependant limitée à des dimensions fractales proche de 1,8 et, tout comme les dimensions caractéristiques, cette relation s'avère sensible à la morphologie des particules considérées. La figure 31 présente l'évolution des deux paramètres empiriques α et k_a utilisés pour la détermination du nombre de particules primaires en fonction de la dimension fractale D_f et du préfacteur k_f . Nous avons ainsi

retrouvé les valeurs proposées par Köylü *et al.* (Köylü *et al.*, 1995) mais surtout nous avons été capables de proposer un lissage empirique permettant de déterminer ces deux paramètres pour tout type de morphologie.

L'ensemble des résultats présentés ici repose en grande partie sur des agrégats synthétiques générés à l'aide d'un outil numérique reposant lui-même sur le processus physique de la diffusion (DLCA), il n'en reste pas moins que ces objets ne sont pas pleinement réalistes. En particulier, les phénomènes de recouvrement des monomères ou la présence de gangue organique sont généralement observés pour des suies produites par des brûleurs de laboratoire ou dans les situations d'incendie. Depuis ces travaux, l'outil de génération d'agrégats synthétiques a été grandement amélioré et permet dorénavant de reproduire ces phénomènes, permettant ainsi de mener à bien de nouveau cette étude avec un plus grand degré de réalisme. Cependant, il me semble encore plus prometteur de valider les lois de transposition numérique à partir de la reconstruction en trois dimensions d'agrégats réels. Pour ce faire, j'ai débuté une collaboration avec le CINaM de Marseille et plus particulièrement Daniel Ferry. L'objectif de cette collaboration est de développer nos compétences sur le procédé de reconstruction 3D de suie par tomographie électronique. À ce stade, un outil de post-traitement des images de projection nommé SOOTEXPERT a été développé, dans le cadre de la thèse de Delphine Lottin (Lottin, Ferry, Gay, Delhay et Ouf, 2013 ; Lottin, 2013). Cet outil a été validé à l'aide d'objets de référence (formes géométriques, chapelet de sphères en simple contact puis agrégat synthétique généré par le code DLCA) et a démontré son intérêt afin de réduire la durée des étapes de reconstruction tomographique.

La seconde perspective réside dans le développement d'une méthode automatisée de détermination du taux de recouvrement entre les monomères. Ce paramètre reste encore mesuré manuellement et l'effet de l'opérateur est là aussi notable. Qui plus est, comme nous le verrons dans le paragraphe 4.4.2.2, le coefficient de recouvrement joue un rôle non négligeable dans le phénomène de colmatage des filtres THE. Étendre la méthode d'analyse automatisée développée par Bescond *et al.* (Bescond *et al.*, 2014) à ce paramètre représente donc une perspective prometteuse.

3.3.3 Caractérisation en ligne de la morphologie

L'ensemble des travaux que j'ai pu réaliser, en collaboration avec le CORIA, le LISA et le CINaM, me permet d'appliquer un protocole d'analyse morphologique par microscopie électronique en transmission pleinement validé. Cette méthodologie s'avère cependant gourmande en temps d'analyse des clichés MET et ne permet pas

une analyse en temps réel de la morphologie des suies si celle-ci est susceptible d'évoluer significativement. Comme nous le verrons dans la partie 3.4, la structure morphologique des aérosols émis lors d'un incendie évolue notablement. Il s'avère ainsi nécessaire de disposer d'outils permettant de réaliser une analyse morphologique en quasi temps réel. Depuis ma thèse, j'ai développé des méthodes d'analyse morphologique temps réel et *in situ*.

3.3.3.1 Analyse intrusive

La première approche, mise en œuvre lors de ma thèse, a consisté en l'association d'un analyseur de mobilité électrique (DMA) avec un granulomètre mesurant le diamètre aérodynamique des particules (ELPI). Des mesures ont ainsi été réalisées pour des suies produites par des combustibles réalistes (flamme de diffusion d'acétylène, de toluène ou de PMMA) et les paramètres morphologiques (essentiellement dimension fractale) ont été comparés à ceux mesurés par microscopie électronique en transmission. Lors de ce travail, il est apparu que les dimensions fractales déterminées par analyse DMA-ELPI étaient systématiquement supérieures à celles déterminées par analyse MET (Ouf, Coppalle, Vendel, Weill et Yon, 2006). Lors de ce travail, j'ai ainsi démontré qu'à partir d'une telle approche, deux populations d'agrégats pouvaient être considérées pour réaliser l'analyse morphologique (voir figure 32). En particulier, il est apparu évident que le régime d'écoulement des particules jouait un rôle significatif dans la détermination de la dimension fractale. Qui plus est, la résolution limitée de l'ELPI représente une source non négligeable d'incertitude, j'ai ainsi souhaité affiner cette approche.

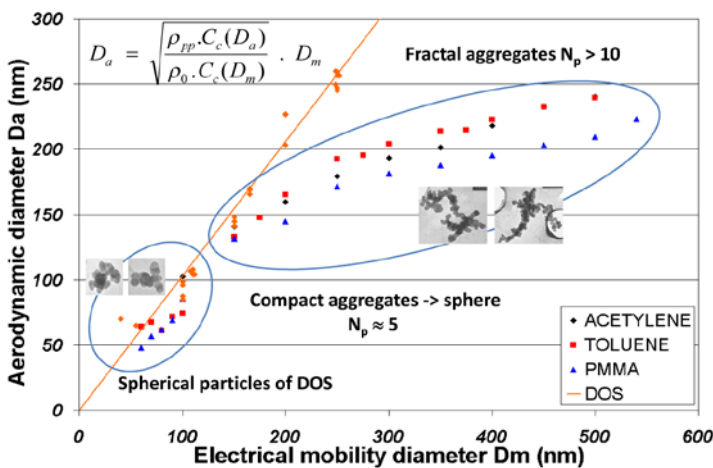


Figure 32. Évolution du diamètre aérodynamique en fonction du diamètre de mobilité électrique des agrégats de suie (Ouf et al., 2006).

Pour ce faire, j'ai remplacé le granulomètre ELPI par un analyseur de masse (CPMA). Cette approche, proposée par de nombreux autres auteurs (Ehara, Hagwood et Coakley, 1996 ; Johnson, Symonds et Olfert, 2013 ; Olfert et Collings, 2005 ; Svensson *et al.*, 2015), permet de disposer d'une bien plus grande résolution. Si les travaux sur le couplage DMA-CPMA/APM sont nombreux, tous reportent des valeurs de dimension fractale significativement supérieures à celles déterminées par MET. En collaboration avec le CORIA, des mesures DMA-CPMA ont été réalisées pour des suies produites par une flamme de diffusion propane/air (miniCAST) ainsi que pour des agrégats de nanoparticules de carbone produits par décharge électrique. La figure 33 présente le dispositif expérimental mis en œuvre pour réaliser ces mesures.

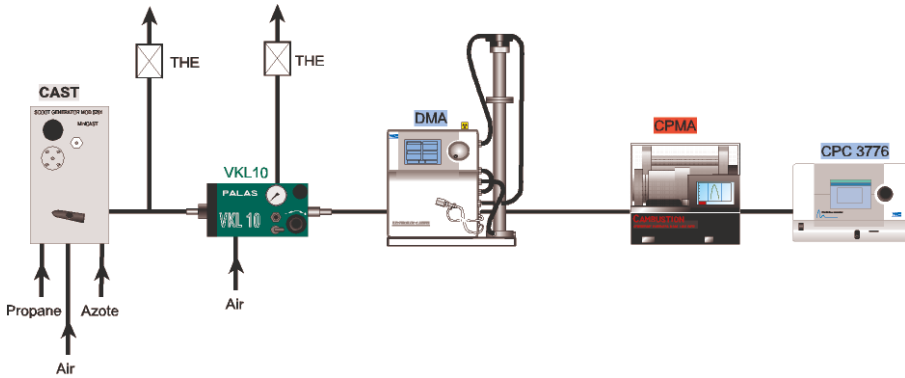


Figure 33. Dispositif expérimental de détermination de la masse volumique effective.

À l'aide d'un tel dispositif, nous sommes en mesure d'établir la relation entre le diamètre de mobilité électrique et la masse des suies. À partir de ces deux informations, il est possible d'introduire la notion de masse volumique effective des particules. Par définition, la masse volumique effective est introduite par la relation suivante :

$$m_{agg} = \rho_{eff} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_m^3$$

La figure 34 présente l'évolution de la masse des particules et de la masse volumique effective en fonction de ce diamètre pour des suies présentant des taux de composés organiques et des diamètres de particules primaires différents. En adimensionnant le diamètre de mobilité électrique par le diamètre des particules primaires, il apparaît que ce second paramètre joue un rôle non négligeable sur l'évolution de la masse volumique effective. Ces résultats préliminaires ont ouvert la voie au développement d'un modèle permettant d'uniformiser les masses volumiques effectives, de

déterminer la masse volumique du matériau constituant ces suies et surtout d'apporter une méthode fiable, *in situ* et en quasi temps réel de la dimension fractale.

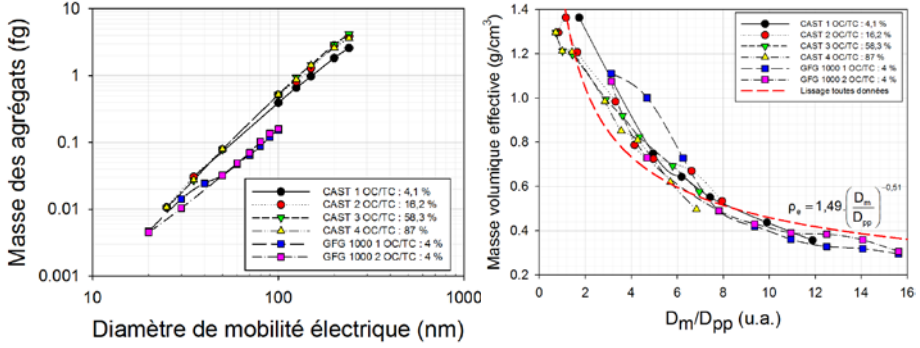


Figure 34. Évolution de la masse des particules en fonction de leur diamètre de mobilité électrique D_m et évolution de la masse volumique effective en fonction du ratio D_m/D_{pp} .

Ce modèle semi-empirique consiste à représenter la force de traînée d'un agrégat par une contribution des forces de traînée de chacune des particules primaires le constituant. On devine ainsi que le paramètre x de la loi de puissance est intimement lié à la dimension fractale des suies.

$$F_{drag}^{agg} = F_{drag}^{mono} \cdot N_{pp}^x$$

Par définition, le diamètre de mobilité d'une particule est lié à la force de traînée qui s'exerce sur celle-ci. Dans ce cas, nous avons :

$$F_{drag}^{agg} = \frac{3\pi\eta D_m V_r}{Cc(D_m)}$$

où η est la viscosité dynamique, V_r la vitesse relative de la particule par rapport au fluide et $Cc(D_m)$ le facteur de correction de Cunningham.

En égalisant les deux dernières relations et en représentant le nombre de particules à l'aide de la relation fractale, nous avons *in fine* pour définition de la masse volumique effective :

$$\rho_{eff} = \rho_{pp} \cdot \left(\frac{Cc(D_{pp})}{Cc(D_m)} \right)^{\frac{Df}{\Gamma}} \left(\frac{D_m}{D_{pp}} \right)^{\frac{Df}{\Gamma} - 3} \text{ avec } \Gamma = x. Df$$

En connaissant le diamètre des particules et la dimension fractale, il est alors possible de déterminer la masse volumique des particules primaires, donnée particulièrement

délicate à déterminer car reposant généralement sur une analyse par pycnométrie hélium, nécessitant des quantités importantes d'échantillon (Choi, Mulholland, Hamins et Kashiwagi, 1995 ; Ouf, Vendel, Coppalle, Weill et Yon, 2008 ; Roessler et Faxvog, 1980). De la même manière, il est possible de déterminer de manière fiable la dimension fractale des suies à l'aide de ce modèle en connaissant au préalable le diamètre des particules primaires et la masse volumique de celles-ci. La figure 35 présente une confrontation du modèle avec des données expérimentales, les valeurs de masse volumique obtenues à partir de cette approche étant présentées en partie 4.6.1.

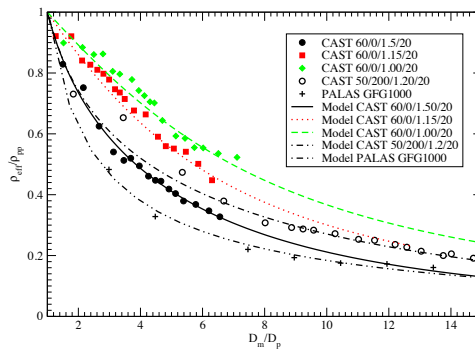


Figure 35. Comparaison entre modèle et masse volumique effective expérimentale (Yon, Bescond et Ouf, 2015).

À ce stade, cette méthode de détermination de la masse volumique des suies a été validée sur des particules de carbone amorphe produites par le générateur à décharge électrique Palas GFG 1000, cependant il me semble opportun de valider cette approche en l'appliquant à des suies dont j'ai mesuré la masse volumique par pycnométrie hélium.

L'intérêt de ces méthodes intrusives réside dans leur simplicité de mise en œuvre et dans leur analyse relativement aisée. Ces méthodologies nécessitent cependant une étape cruciale d'échantillonnage et, pour le cas des suies, une phase de dilution parfois complexe à mettre en œuvre. Plus encore, de tels dispositifs de dilution sont sujets à discussion lorsque l'on souhaite étudier les suies dans leurs milieux de production. Pour de telles conditions, l'emploi de méthodes *in situ* non intrusives s'avère alors indispensable.

3.3.3.2 Analyse *in situ*

Les méthodes *in situ* d'analyse reposent majoritairement sur l'interaction des suies avec un rayonnement optique. Dès ma thèse, je me suis intéressé à ces méthodes en

premier lieu afin de déterminer l'indice de réfraction de ces particules (Ouf, Vendel, Coppalle *et al.*, 2008) puis, plus récemment, pour caractériser les suies dans leur milieu de production. Concernant l'utilisation du rayonnement visible, mes travaux ont essentiellement été collaboratifs avec Jérôme Yon du CORIA. Pour plus de détails sur les développements liés à la caractérisation *in situ* non intrusive à l'aide de dispositifs optiques, j'encourage le lecteur de mon HDR à consulter celle de Jérôme Yon (Yon, 2014). Je souhaite ici plus spécifiquement m'attarder sur les développements que nous sommes en train de mener conjointement sur l'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles (*Small Angle X-ray Scattering – SAXS*). Cette technique repose sur l'utilisation d'un rayonnement synchrotron, afin de produire un faisceau de rayons X suffisamment intense et collimaté pour permettre l'étude de nanoparticules lors de leur formation ou de leur évolution au sein d'un milieu réactif. Cette méthode permet en particulier de déterminer à la fois les diamètres de giration des particules primaires et des agrégats et le paramètre de « porod » qui rend compte de la forme des particules (Beaucage, Kammler, et Pratsinis, 2004). Une telle approche a été appliquée au cas de nanoparticules produites lors de l'ablation laser de surfaces métalliques dans le cadre de la thèse de Marie Girault mais aussi au cas de suies produites par une flamme de pré-mélange ou sur des suies produites par le générateur miniCAST.

La figure 36 présente le dispositif expérimental utilisé pour étudier les particules produites par ablation laser et plus spécifiquement l'influence de l'atmosphère sur les caractéristiques de ces particules.

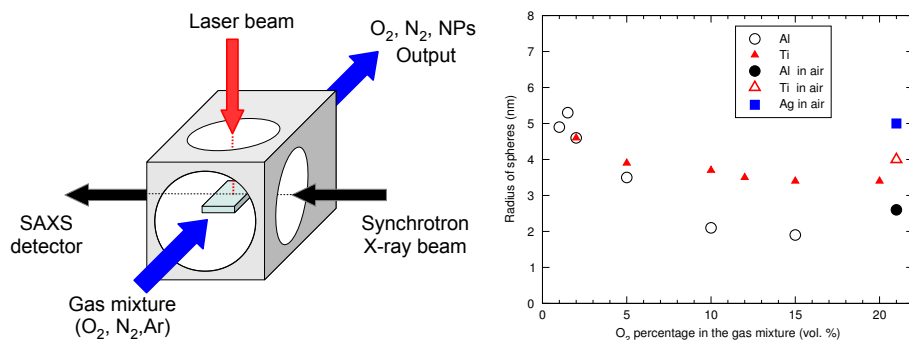


Figure 36. Dispositif expérimental de caractérisation par analyse SAXS des nanoparticules produites par ablation laser et évolution de la taille de ces nanoparticules en fonction de la composition de l'atmosphère (Girault *et al.*, 2015).

Un tel travail a par ailleurs été réalisé par Marie Girault dans le cadre de sa thèse à l'aide de moyen de métrologie conventionnelle des aérosols (granulomètre EEPs).

Rapidement, l'utilisation d'un granulomètre EEPS s'est avérée limitée, d'une part, par la dynamique de production des nanoparticules par le procédé d'ablation, d'autre part, par la limite inférieure de résolution en diamètre de ce dispositif. À l'inverse, l'application de la SAXS a permis de déterminer l'évolution du diamètre de giration des nanoparticules produites par ablation laser sur des cibles métalliques différentes (argent, titane et fer). La figure 36 présente l'évolution de ce diamètre en fonction de la concentration en oxygène de l'atmosphère au sein de la cellule d'ablation. Afin de valider cette approche par SAXS, j'ai procédé à l'analyse de clichés MET des nanoparticules produites par la cible de titane sous une atmosphère à 21 % d'oxygène. Un très bon accord entre ces deux méthodes indépendantes est observé, permettant de conforter les résultats obtenus pour les autres concentrations en oxygène. Un travail similaire a été réalisé pour les suies produites par le miniCAST. Pour ce faire, les suies produites pour différents points de fonctionnement ont été injectées dans le faisceau du synchrotron de la ligne SWING (*proposal* 20140969). Cette expérience visant à investiguer l'oxydation des suies dans les flammes, de plus amples détails sont disponibles dans la partie 4.6.3.

3.4 *Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie*

3.4.1 Approche analytique

Suite au développement et à la validation des outils métrologiques, j'ai réalisé une caractérisation aussi détaillée que possible des émissions particulaires issues de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des INB françaises. Le premier projet, réalisé au cours de ma thèse, a permis de valider les outils mis en œuvre mais aussi d'améliorer les connaissances sur le colmatage des filtres THE par de telles particules. Au cours de cette étude, trois combustibles ont été étudiés, l'acétylène ; un combustible gazeux, le toluène ; un solvant et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA ou plus communément dénommé plexiglas). Pour ces trois combustibles, une caractérisation complète des propriétés morphologiques, granulométriques, structurales mais aussi optiques des aérosols émis lors de leur dégradation a été réalisée et ce, pour un foyer ouvert et fortement ventilé. Les principales conclusions (figure 37) de ce travail sont l'influence de la richesse globale (ratio entre le débit massique de combustible et le débit massique d'air dans le foyer, adimensionné par ce même ratio dans les conditions stœchiométriques) sur le facteur d'émission de particules mais aussi sur la granulométrie des monomères constituant les agrégats de suie (Ouf, Coppalle, Yon et Vendel, 2008 ; Ouf, Vendel, Coppalle *et al.*, 2008). En ce qui concerne la dimension fractale, la granulométrie des agrégats et les propriétés optiques, ces paramètres se sont avérés peu sensibles à la richesse.

Ce travail a de plus permis d'intégrer la morphologie fractale de ces particules dans un modèle de colmatage de filtres à très haute efficacité (THE) que je détaillerai dans la partie 4.4.1.

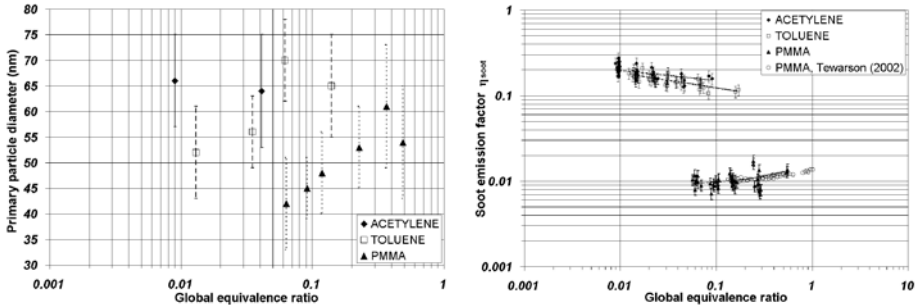


Figure 37. Évolution de la taille des particules primaires et du facteur d'émission en fonction de la richesse équivalente globale (Ouf, Vendel, Coppalle et al., 2008).

Si ce travail a grandement apporté à l'IRSN, il s'est néanmoins limité à un régime de surventilation du foyer, condition représentative des premiers instants du développement d'un incendie dans une installation nucléaire confinée et le plus souvent faiblement ventilée. Une seconde installation a donc été mise en œuvre, afin d'étudier les propriétés physico-chimiques des aérosols émis lors de la dégradation de matériaux pour des conditions de sous-oxygénation (voir figure 38). Dans ce travail, divers combustibles ont été étudiés pour trois concentrations en oxygène, 21 % et 15-17 %. L'ensemble des propriétés morphologiques, structurales, granulométriques et chimiques des particules ont été investiguées et ont permis d'alimenter le modèle de perte de charge détaillé en 4.4.1. Au-delà de cette base de données, cette étude a permis de mettre en évidence deux corrélations particulièrement utiles à la prédiction de deux grandeurs d'influence et permettant de décrire le pouvoir colmatant de ces émissions particulières : le diamètre des particules primaires et le taux de composés organiques.

La figure 38 présente l'évolution du diamètre des particules primaires en fonction du facteur d'émission de suies du combustible. Mis à part le mélange de solvants TBP/TPH, une augmentation du facteur d'émission de combustibles solides ou liquides donne lieu à la formation de particules primaires de diamètre plus élevé. Une corrélation empirique a été proposée, permettant de prédire ce paramètre fondamental des suies. À notre connaissance, une telle corrélation, à ce jour empirique, n'avait jamais été proposée et permet d'envisager la prédiction de ce paramètre, nécessitant l'utilisation de prélèvements et d'analyses par microscopie électronique, à partir d'une simple détermination du facteur d'émission de suies. On notera

évidemment que cette approche est à ce jour purement empirique et se limite au cas de flamme de diffusion de combustibles isolés à petite échelle. De plus amples investigations seront menées prochainement en collaboration avec le CORIA. Les corrélations empiriques obtenues à échelle analytique seront étendues à d'autres combustibles et à d'autres échelles (foyer analytique confiné et faiblement ventilé, installations à grande échelle).

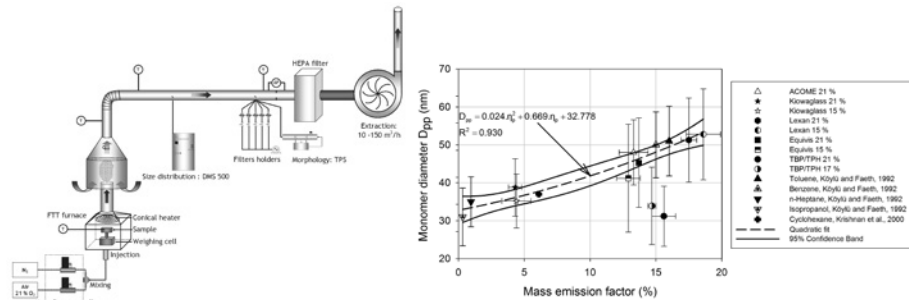


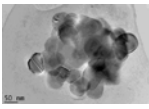
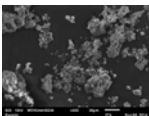
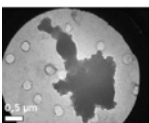
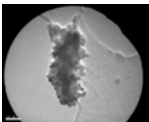
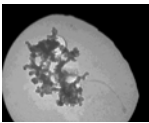
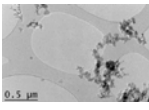
Figure 38. Dispositif expérimental de caractérisation de suies en condition de sous-oxygénation et évolution du diamètre des particules primaires en fonction du facteur d'émission du combustible (Ouf et al., 2015).

3.4.2 Transposition à l'échelle réelle

À l'issue de ces travaux réalisés à une échelle analytique, la méthodologie de caractérisation des émissions particulières a été transposée à des expérimentations à grande échelle. Le tableau 3 détaille les expérimentations réalisées dans de telles configurations. Des prélèvements directs sur filtres ou sur substrats spécifiques (grilles de microscopie électronique en transmission, substrats d'analyse XPS, FTIR) ainsi que la récupération, sur les filtres THE d'extraction des installations DIVA et SATURNE, de particules en quantité importante pour des analyses *a posteriori* sont donc réalisés le plus souvent possible sur des expérimentations à grande échelle. Pour ce qui est du prélèvement sur grilles MET, un dispositif constitué d'un porte-grille MET à trous associé à une pompe de prélèvement (R'mili, Le Bihan, Dutouquet, Aguerre-Charriol et Frejafon, 2013) est utilisé en batterie (plusieurs dispositifs), afin de réaliser des prélèvements séquentiels à différents instants lors des expérimentations. En parallèle à ce système sont mises en œuvre des batteries de filtres de prélèvement pour quantifier le facteur d'émission de particules et le ratio entre carbone organique et carbone élémentaire (par analyse thermogravimétrique EC/OC). Le prélèvement en masse de particules nous permet de réaliser des isothermes de sorption de l'eau,

en collaboration avec le LRGP de Nancy (voir partie 4.6.4), ainsi que d'étudier l'oxydation de ces particules (voir partie 4.6.3).

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques des aérosols émis lors d'un incendie à grande échelle.

Installation	Combustible	Nature	D _{pp} (nm)	Dev (nm)	S _{BET} (m ² /g)	T _C (%)	Compo	Images MET/MEB
Grande échelle, faible taux de renouvellement « DIVA »	BAG CSS_1.8 Boîte à gants	Agrégats phase condensée Compact	60	-	-	> 40	-	
	PRISME CFS Câbles électriques halogénés et non halogénés	Compact Fractal	68	-	-	14	C, O, Cl, Rh, Pb, Na, Fe	
	PICSEL_V1 Armoire électrique	Compact	-	222	144	> 25	C, O, Cl, Zn, Br, Pb Traces : P, Sb	
	PICSEL_R3 Armoire électrique	Compact	40	175	-		C, O, Cu, Pb, Fe, Zn, Al, Cl, P	
	PICSEL-R2 20 kg de PMMA	Fractal	56	-	-		C, O	
Grande échelle, foyer ouvert « SATURNE »	BAG CSS_1.7 Boîte à gants	Fractal	25-50	-	44	5 – 8	C, N, O, Fe, Cu, Si, S Traces : F, Na, Mg, P, Cl, K, Ca, V, Ti, Cr	

Pour le cas de foyers censés reproduire des foyers de type boîte à gants (majoritairement composées de PMMA), la comparaison des essais menés sur l'installation BANCO (foyer de 40 x 40 cm², foyer fortement ventilé imposant de très faibles temps de résidence des particules, voir 4.4.1) et sur l'installation DIVA (20 kg de PMMA dans une armoire électrique d'environ 1,5 x 2 m², foyer faiblement ventilé et confiné, temps de résidence de l'ordre de 20 minutes) ont mis en évidence une faible influence des conditions de combustion sur les propriétés des particules émises.

Dans les deux configurations, la morphologie des particules est majoritairement de type fractale et la composition est dominée par le carbone et l'oxygène. À l'issue de cette première approche reposant sur l'utilisation de PMMA, nous avons réalisé des expérimentations mettant en jeu une boîte à gants analytique (voir partie 2.6.1). Des essais sous atmosphère libre (hotte SATURNE BAG CSS_1.7) et au sein d'un foyer confiné et faiblement ventilé (installation DIVA BAG CSSS_1.8) nous permettent de souligner l'influence du régime de combustion sur les propriétés des particules émises. Pour le cas d'un foyer pleinement ventilé, les températures atteintes dans la boîte à gants atteignent 1 200 °C et mettent en évidence les phénomènes de désorption des composés organiques et d'oxydation des suies.

La figure 39 présente, d'une part, les distributions granulométriques des particules primaires produites sur les installations SATURNE et DIVA, d'autre part, l'évolution de la composition des suies (à travers la fraction de composés organiques OC de la fraction totale de carbone TC) en fonction de la température relevée dans la boîte à gants. L'évolution de ces deux paramètres, fondamentaux pour le colmatage (voir partie 4.4), avec la température du foyer est ici très significative, les particules présentant des diamètres de particules primaires et une fraction OC d'autant plus faibles que la température au sein de la boîte à gants est élevée. L'analyse des clichés de microscopie électronique en transmission souligne ainsi que, lorsque la température augmente, la phase condensée sur les suies (formation d'une gangue) est de moins en moins visible (cette phase étant désorbée) et que les particules primaires présentent des diamètres plus faibles (du fait de l'oxydation des suies dans de telles conditions). À l'inverse, si l'on considère un foyer confiné et faiblement ventilé (DIVA), la température au sein de la boîte à gants est significativement plus faible et les suies présentent alors des diamètres de particules primaires plus élevés et des fractions de composés organiques plus importantes.

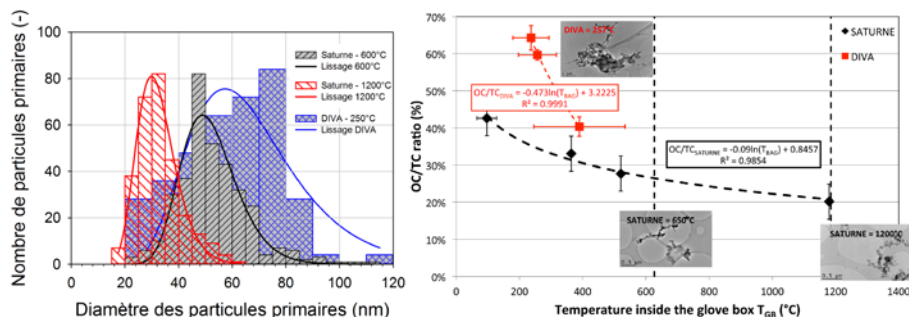


Figure 39. Évolution du diamètre des particules primaires (à gauche) et de la fraction de composés carbonés organique (à droite) en fonction de la température dans le foyer.

Si l'on considère ensuite les foyers de type armoire électrique (BANCO câbles électriques, PICSEL-R3 et PICSEL_V1), la comparaison entre les essais BANCO et DIVA souligne des différences très significatives en termes de morphologie, composition et taille. Ainsi, sur l'installation BANCO, les particules présentent une structure morphologique de type fractale similaire à celle rencontrée lors des expérimentations mettant en jeu des polymères et la fraction en composés condensables est de l'ordre de 20 %. À l'inverse, les particules échantillonnées lors des expérimentations à grande échelle sur l'installation DIVA mettent en évidence une structure morphologique plus disparate, allant d'agrégats de morphologie fractale à des objets de morphologie compacte, en passant par des agrégats présentant une phase condensée significative à leur surface (taux de condensat supérieur à 30 %). Il semble ainsi que, pour des temps de résidence élevés, la structure morphologique des particules évolue de manière significative au sein du foyer et ce, à travers des mécanismes qui s'avèrent encore mal connus pour une situation d'incendie.

Pour les foyers de type câbles électriques, des essais ont été réalisés à échelle analytique (BANCO et CASUMIS) et à échelle réelle (DIVA). Pour ce type de foyer, nous retrouvons des particules de morphologie fractale comportant une fraction condensée significative (supérieure à 10 %). Peu de disparités sont à noter entre les deux échelles considérées, la présence de composés halogénés résultant de la dégradation thermique de ces câbles est ainsi notée dans ces deux cas.

Cette première étape de caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie à grande échelle m'a permis d'identifier les différences notables rencontrées entre les émissions issues de la dégradation thermique de combustibles complexes tels que ceux composant une armoire électrique et pour des temps de résidence élevés dans le foyer de l'installation DIVA. Dans cette configuration, la quantité d'espèces condensables s'avère non négligeable de par la faible ventilation du foyer. L'injection d'air frais au sein de ce foyer ainsi que le temps de résidence élevé des aérosols au sein du local incendie favorisent alors les interactions entre ces particules et les espèces condensables. De tels mécanismes sont détaillés en partie 4.5 et un manque de connaissances est à noter sur ces phénomènes en situation d'incendie

3.5 Production de suies de propriétés physico-chimiques réalistes et maîtrisées

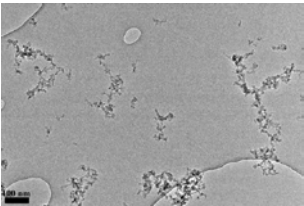
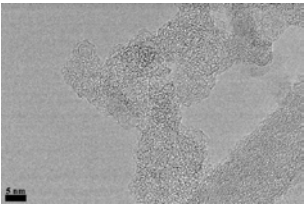
La caractérisation des suies à échelle analytique puis réelle pour des combustibles représentatifs des INB françaises a permis de mettre en évidence les propriétés de ces particules ainsi que leur comportement physico-chimique en situation d'incendie, que je présenterai dans la partie 4. Ce travail, s'il s'avère indispensable, ne permet cependant pas toujours de réaliser des études à caractère fondamental dans des conditions parfaitement maîtrisées et totalement reproductibles. Afin de pallier ces difficultés, j'ai mis en œuvre des moyens synthétiques de production de particules de suie et j'ai procédé à une caractérisation aussi complète que possible de ces outils. Dans une première approche, deux sources de nanoparticules carbonées ont été utilisées. En parallèle à la caractérisation et à l'utilisation de ces sources analytiques pour réaliser des travaux fondamentaux sur le transport et le dépôt des suies, j'ai développé une approche visant à disperser des suies réellement produites lors d'un incendie.

3.5.1 Générateur d'agrégats de nanoparticules carbonées par électro-érosion GFG 1000

Ce premier dispositif commercial dénommé GFG 1000 (PALAS) repose sur le principe de l'électro-érosion. Un condensateur est tout d'abord chargé puis une décharge à haute tension réalisée entre deux électrodes en graphite. Les atomes de carbone ainsi extraits condensent au sein d'une chambre contenant de l'argon, formant ainsi des nanoparticules de carbone, qui vont ensuite s'agglomérer par diffusion pour former des agrégats dont la morphologie n'est pas éloignée de celle des particules issues de procédés de combustion. De nombreux travaux ont été réalisés à la fois pour caractériser ces particules mais aussi pour décrire leur comportement physico-chimique. Le tableau 4 présente une rapide synthèse des données disponibles dans la littérature sur les caractéristiques et sur le comportement de ces particules. De telles particules ont l'avantage de pouvoir être produites à l'aide d'un dispositif d'une grande stabilité et aisément adaptable à divers dispositifs expérimentaux (Bourrous *et al.*, 2014 ; Ouf et Sillon, 2009 ; Thomas, Ouf, Gensdarmes, Bourrous et Bouilloux, 2014). Elles présentent néanmoins divers inconvénients si l'on souhaite les employer comme simulants de particules réellement produites lors d'un incendie :

- forte capacité à être oxydées (microstructure amorphe) ;
- particules hydrophobes majoritairement composées de carbone ;
- particules primaires de faibles diamètres (< 10 nm).

Tableau 4. Caractéristiques physico-chimiques des particules produites par le PALAS GFG 1 000.

Grandeur	Méthode	Valeur	Référence
Diamètre de monomère D_{pp}	MET	6,4 nm	(Thomas <i>et al.</i> , 2014)
Dimension fractale D_f	MET	1,8	(Thomas <i>et al.</i> , 2014)
Masse volumique	Hypothèse	2 000 kg/m ³	(Wentzel, Gorzawski, Naumann, Saathoff et Weinbruch, 2003)
Microstructure	HR-TEM	Amorphe	LPMA
	μ spectro Raman	Amorphe	(Schmid, Grob, Niessner et Ivleva, 2011)
Ratio EC/OC	Analyse thermo-optique	< 5 %	LPMA
Interaction eau	Balance de sorption	Hydrophobe	(Popovicheva, Persiantseva, Tishkova, Shonija et Zubareva, 2008)
Stabilité thermique	TPO	Très facile à oxyder (μ structure amorphe)	(Schmid <i>et al.</i> , 2011)
Surface spécifique	BET	-	-
Composition élémentaire	XREDS	C	LPMA
Cliché MET			
Cliché MET Haute résolution			

3.5.2 Générateur de suies par flamme de diffusion propane/air miniCAST 5201

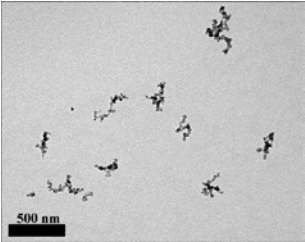
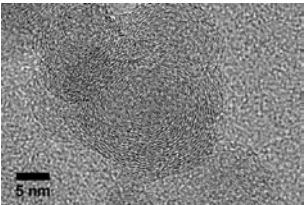
Le second dispositif que j'ai utilisé pour produire des agrégats de nanoparticules carbonées repose sur une flamme de diffusion propane/air. Ce système commercial,

dénommé miniCAST 5201 (JING), possède des régulateurs de débit massique assurant une parfaite maîtrise du régime de combustion et en particulier du rapport combustible/air. Avant la chambre de combustion, il est possible de pré-mélanger le propane avec de l'azote afin de diluer le combustible mais aussi de modifier la température dans la flamme. De l'air d'oxydation est ensuite injecté autour du jet central de propane et une bougie permet d'initier la combustion. Les mécanismes de production de suies sont figés à une hauteur fixe dans la flamme à l'aide d'un flux d'azote puis les particules extraites sont transportées et diluées (afin de réduire les mécanismes d'agglomération) à l'aide d'un débit d'air de dilution. Le principal intérêt de ce dispositif, au-delà du fait que les particules sont réellement issues d'un procédé de combustion, est que la maîtrise des paramètres de combustion permet de reproduire des suies de tailles et de compositions différentes (Bescond *et al.*, 2014 ; Yon, Bescond *et al.*, 2015). Tout comme pour le GFG 1000, nous présentons, dans le tableau 5, une synthèse des données disponibles dans la littérature mais aussi obtenues dans notre laboratoire sur les caractéristiques et propriétés physico-chimiques de ces suies. Il apparaît bien évidemment illusoire de reproduire les caractéristiques physico-chimiques complètes des émissions particulaires rencontrées lors d'un incendie. Néanmoins, de récents développements permettent d'envisager d'utiliser le générateur miniCAST non pas uniquement avec du propane, mais aussi avec des combustibles liquides. Une telle approche visera donc à reproduire *a minima* une ou plusieurs propriétés d'intérêt afin d'améliorer nos connaissances sur l'évolution des suies dans un local en feu.

3.5.3 Dispersion de suies réalistes d'incendie

Les deux outils présentés précédemment permettent donc de produire des suies de morphologie et de dimension proches de celles produites lors d'un incendie. La principale disparité réside alors dans la composition et la réactivité de ces particules qui, de par leur mode de production, sont nécessairement éloignées de celles des aérosols réalistes d'incendie. En particulier, l'affinité de ces particules synthétiques (GFG 1000, miniCAST) avec de l'eau sous phase vapeur ne reproduit pas de manière satisfaisante l'ensemble des comportements observés pour des suies réalistes d'incendie (voir partie 4.6.4). Au-delà de ces moyens spécifiques de production, une seconde approche peut alors être proposée. Celle-ci consiste à remettre en suspension les particules produites lors des expérimentations à grande échelle après les avoir recueillies sur les filtres d'extraction THE des installations SATURNE et DIVA. Afin de permettre l'étude du comportement de filtres THE (voir partie 4.4) en situation d'incendie et plus particulièrement l'influence de l'humidité relative sur le phénomène de colmatage de ces filtres, il s'avère nécessaire de pouvoir générer des suies pleinement réalistes à partir de tels scénarios.

Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques des particules produites par le JING miniCAST 5201.

Grandeur	Méthode	Valeur	Référence
Diamètre de particule primaire D_{pp}	MET	10 – 30 nm	(Ouf, Brugière, Ferry et Pontreau, 2012)
Dimension fractale D_f	MET	1,6 – 1,8	(Brugière, 2012)
Masse volumique	Hypothèse	1 700 – 1 800 kg/m ³	(Ouf, Vendel, Coppalle <i>et al.</i> , 2008 ; Park, Kittelson, Zachariah et McMurtry, 2004)
Microstructure	HR-TEM	Turbostratique	(Ouf <i>et al.</i> , 2013)
	μ spectro Raman	En cours	(Ortega <i>et al.</i> , 2015)
Ratio EC/OC	Analyse thermo-optique	5 % – 95 % OC	(Ouf <i>et al.</i> , 2012)
Interaction eau	Balance de sorption	Hydrophobe hydrophile	(Popovicheva <i>et al.</i> , 2008)
Stabilité thermique	ATG	?	(voir 4.6.3)
Surface spécifique	BET	?	-
Composition élémentaire	XREDS	C – O	(Ouf <i>et al.</i> , 2012)
Cliché MET			
Cliché MET Haute résolution			

Les spécifications attendues pour un tel dispositif sont les suivantes :

1. débit massique compris entre 1 et 100 g/h permettant de colmater des filtres THE plissés réels (voir partie 4.4) et présentant des surfaces de filtration de l'ordre du mètre carré ;
2. stabilité du débit massique de génération de l'ordre de +/- 10 % ;

3. granulométrie des particules dispersées comprise entre 100 et 400 nm, en accord avec les résultats obtenus pour des foyers analytiques et à grande échelle (Ouf, Vendel, Coppalle *et al.*, 2008 ; Ouf *et al.*, 2014, 2015) ;
4. morphologie des particules de type « agrégat fractal », constitué de particules primaires de diamètre compris entre 20 et 60 nm ;
5. compositions élémentaire et chimique représentatives de suies d'incendie.

Si les spécifications 2, 3 et 4 peuvent être atteintes à l'aide d'un générateur analytique de type GFG1000 ou miniCAST, il s'avère difficile d'atteindre les débits massiques escomptés et totalement illusoire de pouvoir reproduire à l'aide de tels dispositifs les propriétés de chimie de surface de suies réalistes. C'est en particulier pour ce dernier point que j'ai souhaité m'orienter vers une approche consistant en trois étapes principales :

- récupération de suies produites lors d'un incendie à échelle réelle en démontant ou en nettoyant les dispositifs de séparation gaz/particules (filtres THE ou précipitateur électrostatique) et en échantillonnant ces particules sous forme d'aérosol au cours de ces expérimentations (prélèvement sur grilles MET et sur filtres pour analyse *a posteriori*) ;
- caractérisation physico-chimique de la poudre récupérée (voir 3.4.2) ;
- aérosolisation des suies sous forme de poudre à l'aide d'un système de dispersion qualifié et répondant aux spécifications précédentes.

Le dispositif retenu à ce stade est un disperseur de nanopoudres développé par la société TEKNA et qui conjugue un dispositif d'alimentation et une sonde de dispersion aéraulique (voir figure 40).

Le dispositif d'alimentation est constitué d'un réceptacle en inox d'un volume de quelques litres, au sein duquel la poudre à disperser est placée. Un agitateur, constitué d'un servomoteur piloté par une unité de contrôle et sur l'arbre duquel sont montés des peignes métalliques, permet de disperser les particules dans le volume en inox. Un générateur à ultrasons permet d'éviter tout mécanisme d'agglomération des nanopoudres et de l'air de transport est injecté dans le volume d'alimentation. Les poudres ainsi mises en suspension sont ensuite transportées en partie basse de l'alimenteur afin d'être transportées vers la sonde de dispersion. Celle-ci est constituée d'une sonde centrale, au sein de laquelle les nanopoudres sont conduites en phase aérosol. À l'extrémité de ce tube est placée une buse de dispersion constituée d'orifices de petites dimensions (diamètre inférieur à 1 mm) et placés tangentiellement afin de cisailer l'écoulement central transportant les nanopoudres. Cette sonde

présente un circuit supplémentaire permettant de refroidir ou de chauffer la sonde de dispersion.

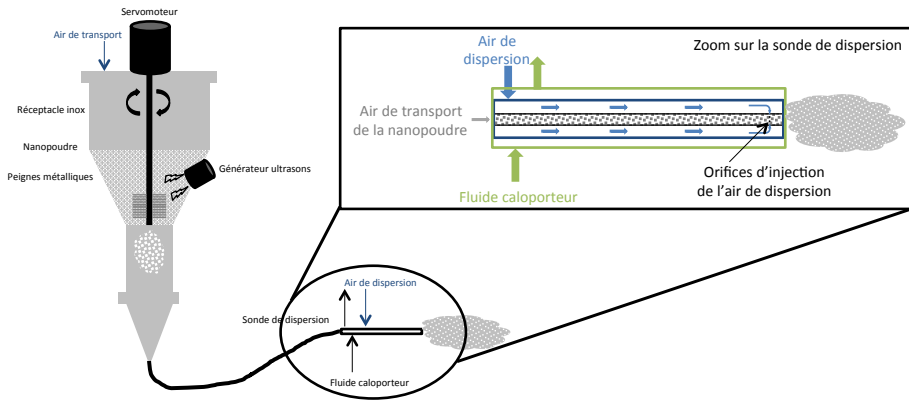


Figure 40. Schéma de principe du dispositif de dispersion TEKNA.

Ce dispositif a été testé avec succès pour des suies issues de la combustion d'une boîte à gants (échantillon BAG_CSS1.7, tableau 3). La figure 41 présente l'évolution de la distribution granulométrique des aérosols ainsi dispersés en fonction du débit d'air de dispersion ainsi que la stabilité du débit massique sur une durée supérieure à une heure.

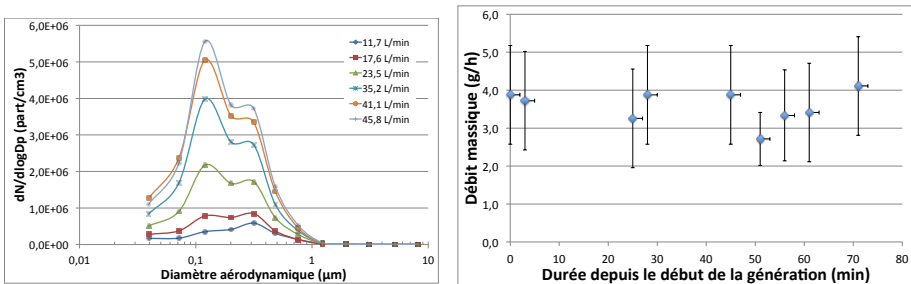


Figure 41. Évolution de la granulométrie (mesurée à l'aide d'un ELPI) des particules dispersées en fonction du débit de dispersion et stabilité temporelle du débit massique.

Au-delà de ces paramètres macroscopiques, la morphologie des particules dispersées s'avère similaire à celle des particules prélevées en phase aérosol lors des expérimentations incendie. Je dispose donc dorénavant d'un dispositif qui me permettra de générer des aérosols de propriétés physiques et surtout chimiques pleinement représentatives d'un incendie et ainsi d'étudier l'interaction de ces

particules avec des espèces sorbables ou condensables (eau, acides, composés organiques). Après avoir employé des sources analytiques permettant de produire des aérosols simulants pour développer des modèles de transport (partie 4.3) ou de colmatage (partie 4.4), la prochaine étape sera donc d'investiguer la réactivité de particules réalistes d'incendie et d'étudier l'influence de tels mécanismes sur les interactions suies/filtres THE.

3.6 Application à d'autres sources de nanoparticules agrégées

Au-delà de la pure thématique incendie, ma curiosité scientifique et mes contacts dans la communauté scientifique française m'ont amené à participer à divers projets portant sur des objets dont la structure morphologique et les propriétés sont proches des suies d'incendie. Sur le plan de la caractérisation de ces particules, je cite ici deux projets principaux.

Le premier porte sur la caractérisation de nanoparticules de SiC produites intentionnellement par pyrolyse laser par Olivier Sublemontier, du CEA. Au cours de cette collaboration, j'ai pu mettre en application les moyens métrologiques et les méthodes de caractérisation développées lors de ma thèse. Ce travail, à fort caractère expérimental, a donné lieu à une publication (Wattiaux *et al.*, 2011) et au début d'une collaboration forte avec Olivier Sublemontier. En particulier, le développement de méthodes de caractérisation de la chimie de surface des suies par spectroscopie d'électrons (voir partie 4.6.2) est le fruit de cette collaboration.

Le second projet porte sur la caractérisation des suies émises par des moteurs aéronautiques. Ce projet, dénommé MERMOSE (mesure et étude de la réactivité des émissions de moteurs aéronautiques), est porté par l'Office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA), et l'industriel SAFRAN, et regroupe des équipes du Centre national de la recherche scientifique – CNRS (CORIA, CINaM, PHLaM, PC2A) et mon laboratoire, le LPMA. L'objectif de ce projet est d'améliorer les connaissances sur les mécanismes donnant lieu à la formation de noyaux de glace dans les traînées de moteurs aéronautiques en condition de vol, phénomène induit entre autres par la présence des suies dans ces traînées. Ma participation à ce projet a consisté pour une grande partie en la réalisation de deux campagnes expérimentales. La première portant sur les émissions particulières d'un moteur SAM 146 et la seconde visant à étudier uniquement les émissions issues d'un foyer tubulaire sur le banc M1 de l'ONERA Palaiseau. Au cours de ces campagnes, j'ai mis en œuvre des moyens de caractérisation granulométrique (SMPS, DMS 500), de caractérisation de

la concentration en nombre (CPC), en surface déposée (NSAM), massique (prélèvement sur filtres) et d'analyse du ratio EC/OC. Ma participation ne s'est cependant pas limitée à la mise en œuvre d'outils métrologiques et j'ai contribué activement au dimensionnement, au développement et à la caractérisation des lignes de prélèvement d'aérosols pour ces deux campagnes. En parallèle aux caractérisations en ligne, j'ai réalisé un grand nombre de prélèvements sur substrats (filtres en fibre de quartz, wafer en silicium, wafer en silicium recouvert d'or), afin d'alimenter les autres partenaires du projet et leur permettre de réaliser des analyses de la composition chimique (LD TOF-MS, SIMS) ou structurelle (Raman, XPS, NEXAFS).

L'un des objectifs des campagnes expérimentales du projet MERMOSE était de démontrer la représentativité des aérosols émis par le foyer tubulaire sur le banc M1 de l'ONERA vis-à-vis des aérosols émis par un moteur aéronautique réel SAM 146 et ce, en particulier pour les conditions croisière (Ouf, Delhaye *et al.*, 2015). La figure 42 présente une comparaison entre les distributions granulométriques SMPS mesurées pour le régime croisière au cours de campagnes SAM146 et M1. Il apparaît ainsi que les particules émises dans ces conditions présentent les mêmes distributions granulométriques, démontrant ainsi tout l'intérêt de réaliser des expérimentations avec uniquement un foyer tubulaire, permettant par la même occasion de mener à bien des études paramétriques difficilement envisageables avec un moteur complet.

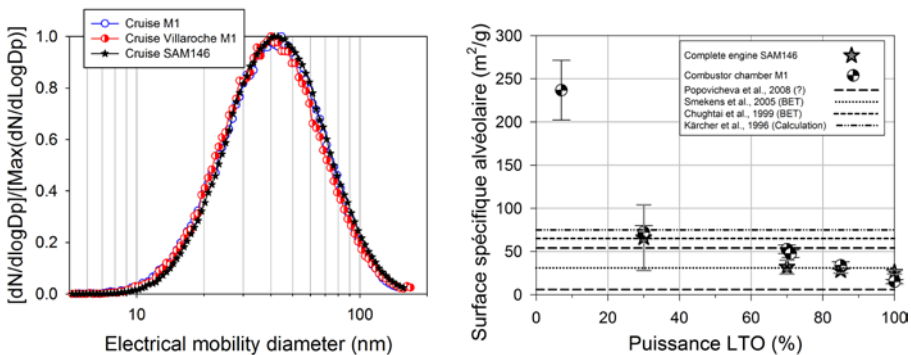


Figure 42. Comparaison des distributions granulométriques SMPS mesurées pour le régime croisière lors de la campagne SAM146 et M1, et évolution de la surface spécifique des suies aéronautiques en fonction de la puissance.

Ma participation à ce projet m'a permis en outre de proposer des développements expérimentaux novateurs. Ainsi, la détermination de la surface spécifique des aérosols s'avère une étape cruciale de la compréhension des mécanismes de sorption ou de

condensation de l'eau à la surface des suies. Un tel paramètre est généralement déterminé *ex situ* par la méthode dite BET mais nécessite des quantités importantes d'échantillon parfois difficiles à obtenir lors de campagnes expérimentales. C'est pour cette raison que j'ai proposé une méthode de détermination *in situ* et en temps réel de la surface spécifique de ces particules, en comparant la réponse du compteur NSAM (détermination de la concentration en surface déposée) et la concentration massique déterminée à l'aide des prélèvements sur filtres. La figure 42 présente l'évolution de la surface spécifique ainsi déterminée en fonction de la puissance. Les ordres de grandeur obtenus sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature (Chughtai, Williams, Atteya, Miller et Smith, 1999 ; Kärcher, Peter, Biermann et Schumann, 1996 ; Popovicheva *et al.*, 2008 ; Smekens, Godoi, Berghmans et Van Grieken, 2005). À ce stade, il est encore prématuré de parler de surface spécifique réelle puisque le NSAM mesure en réalité la concentration en surface déposée dans l'appareil respiratoire. De la même manière, l'application de facteurs correctifs tels que ceux proposés par Ku (Ku, 2010) n'est pas envisageable car limitée à une gamme de granulométrie qui n'est pas représentative des émissions aéronautiques. La principale perspective de ce travail réside dans la validation de cette approche par la réalisation d'analyses similaires et d'une analyse par BET de la surface spécifique des particules étudiées.

In fine, le projet MERMOSE m'a permis d'étendre mes compétences et connaissances à des émissions particulières issues de foyers aéronautiques et plus encore à aborder les problématiques de condensation de l'eau et de la glace sur des aérosols carbonés. Les collaborations démarrées dans le projet MERMOSE m'ont permis de participer à la soumission d'un nouveau projet, dénommé JASPER pour *Jet fuels & Additives for Soot Particle Emission Reduction*, auprès du consortium *Aerospace Valley*. Ce projet vise à identifier les combustibles aéronautiques ainsi que les additifs permettant de réduire de manière significative les émissions particulières ainsi que leur propension à jouer le rôle de noyaux de condensation. Parmi près de 60 projets, JASPER a été sélectionné et représente donc l'un des trois projets qui seront supportés par le consortium *Aerospace Valley* et plus particulièrement Airbus. L'intérêt de ce projet est de lier au sein d'un même consortium des experts de la formulation/caractérisation des carburants aéronautiques (ONERA) avec des experts de la caractérisation des émissions particulières (CINaM, CORIA, PHLaM, IRSN), ainsi qu'une équipe de l'ONERA modélisant le transport et l'évolution de ces émissions particulières dans le sillage des avions (voir figure 43). Cette fois-ci, ma participation à ce projet portera à la fois sur la réalisation de campagnes expérimentales de caractérisation des particules et sur l'étude du comportement physico-chimique des suies.

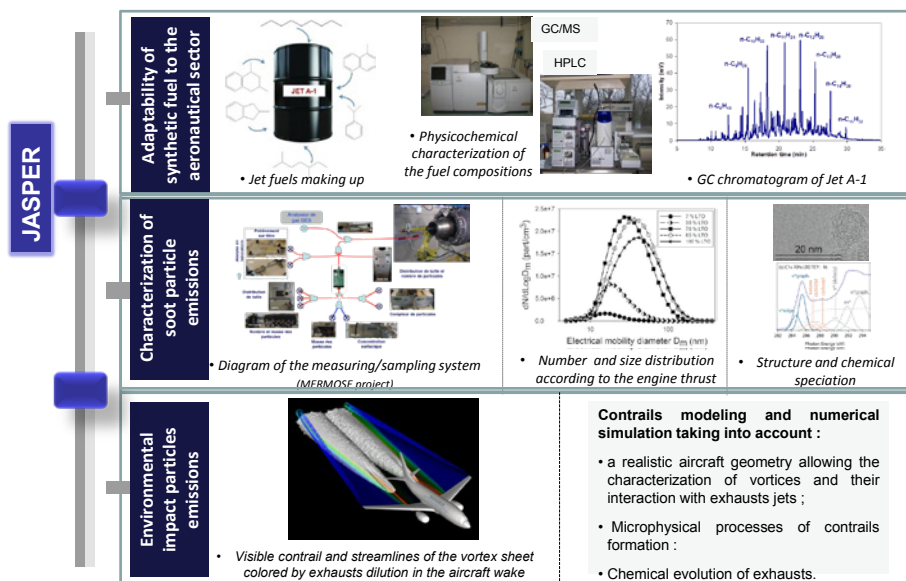


Figure 43. Contenu et objectifs du projet JASPER.

3.7 Perspectives de développement

La thématique liée à la caractérisation des aérosols émis lors de procédés de combustion est un axe majeur de mes travaux de recherche. Les perspectives de développement associées à cette thématique ont été énumérées dans chacun des paragraphes précédents. Je rappelle ci-dessous de manière synthétique les principales perspectives associées à cette thématique :

- développement d'une méthode automatisée de détermination du taux de recouvrement entre les monomères à partir des travaux de Bescond *et al.* (Bescond *et al.*, 2014) ;
- validation de la méthode de détermination de la masse volumique par analyse couplée DMA-CPMA-CPC, en effectuant des analyses par pycnométrie hélium sur des suies représentatives d'un incendie ;
- validation de la méthode de détermination de la surface spécifique des suies en réalisant des analyses par BET sur ces mêmes suies représentatives d'un incendie ;
- les développements analytiques sur les propriétés des suies d'incendie seront poursuivis dans le cadre d'une collaboration avec le CORIA. La corrélation

empirique proposée sur le diamètre des particules primaires sera étendue à d'autres combustibles et échelles ;

- l'effet d'échelle sera de plus investigué en poursuivant la collaboration avec le Laboratoire d'expérimentation des feux (LEF, Cadarache). L'analyse quasi systématique des propriétés physico-chimiques des suies émises lors d'expérimentations à grande échelle sera continuée ;
- en parallèle de ces développements associés à la sûreté des INB, les collaborations initiées avec divers laboratoires sur les thématiques de la production des nanoparticules (avec Olivier Sublemontier du CEA Saclay), de l'ablation laser (avec Luc Lavis et Jean-Marie Jouvard de l'IUT de Chalon-sur-Saône), ainsi que celle des émissions aéronautiques (principalement avec l'ONERA) seront poursuivies.

Chapitre 4

Comportement physico-chimique des aérosols émis lors d'un incendie

4.1 *Position du problème et stratégie de recherche*

Au cours de l'ensemble des travaux précédemment présentés, j'ai développé des moyens et des compétences permettant de produire et de caractériser les aérosols représentatifs d'un incendie. À ce jour, les connaissances acquises permettent de proposer des « familles » de combustibles et d'envisager, à moyen terme, des corrélations semi-empiriques permettant de prédire les propriétés physico-chimiques des aérosols d'incendie (voir partie 3.4.1). À ma connaissance, ce travail est tout à fait novateur dans la communauté incendie mais reste néanmoins à ce jour limité à une description de la production des suies au plus proche de l'émission. Dans le cas d'incendies dans des foyers caractéristiques des installations nucléaires de base, le taux de renouvellement de l'air dans ces locaux s'avère assez faible (en moyenne de l'ordre de cinq renouvellements par heure). Il est alors légitime, en considérant

les conditions thermodynamiques spécifiques à de tels incendies, d'investiguer les mécanismes de transport, de dépôt et d'évolution physico-chimique des suies au sein du foyer, ainsi que dans les réseaux de ventilation. Qui plus est, pour des incendies mettant en jeu des combustibles réalistes, les émissions particulières ne sont pas uniquement composées de suies (majoritairement constituées de carbone sous forme plus ou moins graphitique). Elles peuvent en effet présenter de très fortes contributions de composés organiques, résultant du transport et de l'évolution physico-chimique de ces particules dans le local incendie, ou bien encore de métaux pour le cas de foyers d'origine électrique, de composés halogénés ou encore d'acides sous une forme condensée. La morphologie de telles particules est ainsi assez éloignée de la morphologie fractale et résulte alors des phénomènes de condensation/évaporation de vapeurs diverses à la surface des suies initialement produites par la dégradation thermique des combustibles en jeu. Concernant la morphologie des aérosols émis en situation d'incendie, peu de données sont disponibles dans la littérature pour des combustibles réalistes tels que des polymères, des solvants complexes ou des éléments électriques couramment employés dans les INB. L'analyse de la littérature et de mes travaux permet néanmoins de proposer trois « familles » morphologiques :

- particules de morphologie fractale : ces particules représentent le terme source au plus proche de la flamme pour une grande partie des combustibles étudiés. La structure morphologique complexe implique un comportement physique spécifique de ces particules. La dimension caractéristique utile à la description du comportement physico-chimique de ces particules est généralement le diamètre des particules primaires composant les agrégats (figure 44) ;



Figure 44. Particule fractale.

- particules de morphologie compacte : dans le cas d'incendie à grande échelle et mettant en jeu des combustibles divers et complexes, des interactions fortes, dépendant des conditions thermodynamiques et du temps de résidence des aérosols dans le local en feu, peuvent avoir lieu et vont engendrer de fortes modifications de la structure morphologique de ces particules, la rendant compacte. Dans ce cas, la dimension caractéristique utile est le diamètre équivalent en volume de la particule compacte (figure 45) ;



Figure 45. Particule compacte.

- particules fractales présentant une phase organique/inorganique adsorbée : ces particules résultent de l'interaction de composés organiques volatils, de composés inorganiques, de vapeur d'eau avec des particules carbonées de morphologie fractale. La morphologie va alors évoluer selon les conditions thermodynamiques, la particule subissant alors des phases potentielles de désorption/adsorption (figure 46).

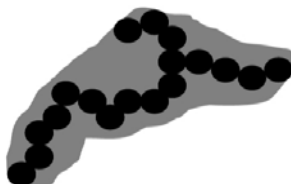


Figure 46. Particule fractale avec une phase adsorbée.

Afin de prédire les conséquences d'un incendie sur le confinement des INB, il devient par conséquent nécessaire d'investiguer les mécanismes physico-chimiques pouvant donner lieu à une modification significative de la granulométrie, de la morphologie et de la nature de ces particules. Au sein du local incendie, deux types de mécanismes pourront ainsi opérer. En premier lieu, des mécanismes purement physiques donnant lieu à une modification de la concentration, de la granulométrie et éventuellement de la morphologie mais ce, sans modification notable de la nature et de la composition des émissions particulaires. Les principaux mécanismes d'évolution des suies d'origine purement physique sont les suivants :

- coagulation/agglomération au sein du foyer ou dans les conduites de ventilation ;
- dépôt des particules au sein du foyer ou dans les conduites de ventilation par diffusion brownienne, inertie turbulente, impaction inertielle, thermophorèse, électrophorèse ;
- restructuration thermique des particules dans les zones à haute température du foyer.

En second lieu, des mécanismes d'origines plus complexes, inhérents à l'interaction d'espèces réactives avec les émissions particulaires peuvent avoir lieu. La figure 47 illustre les principaux phénomènes d'évolution physico-chimique des aérosols d'incendie et les modifications potentiellement occasionnées à la structure morphologique et à la composition de ces particules. Ces mécanismes, s'ils ont été étudiés pour des suies issues majoritairement de brûleurs, de moteurs automobiles ou aéronautiques, souffrent néanmoins d'un manque latent de connaissances pour les aérosols issus d'incendie.

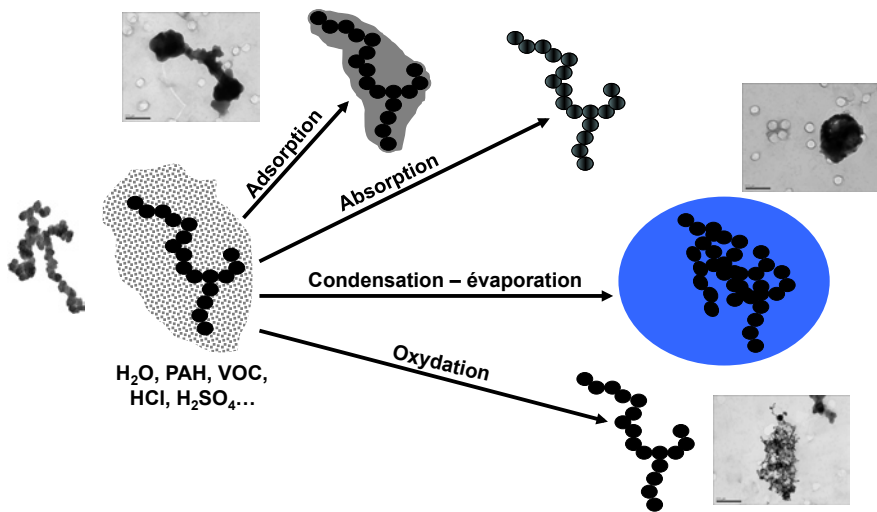


Figure 47. Illustration schématique des différents phénomènes d'interaction physico-chimique pouvant engendrer une modification de la morphologie des particules émises en situation d'incendie.

4.2 Modèle d'agglomération

En considérant la morphologie particulière des suies, les niveaux de concentration élevés de particules ainsi que les temps de résidence importants rencontrés lors d'un incendie, le premier mécanisme venant à l'esprit et pouvant donner lieu à une évolution de la taille et de la structure de ces particules est le phénomène d'agglomération/agrégation. Depuis les années 80, de très nombreux travaux ont été menés afin de décrire sur un plan théorique de tels mécanismes. La majeure partie des modèles disponibles repose sur une approche limitée par la diffusion (*limited cluster aggregation*) (Hayashi *et al.*, 1999 ; Meakin, 1999 ; Pierce, Sorensen et Chakrabarti, 2006). De telles approches visent à décrire les mécanismes d'agrégation/agglomération des suies en considérant l'agitation brownienne de ces particules comme le phénomène limitant. Le succès de tels modèles réside principalement dans

leur robustesse pour décrire la morphologie des suies et plus particulièrement la dimension fractale de ces objets qui, aussi bien sur le plan expérimental que théorique, est généralement proche de 1,8. Si la littérature est très conséquente, son analyse a montré une limitation, qui nous est apparue dommageable à l'obtention d'un modèle physique pleinement réaliste. Ainsi, si l'agrégation/agglomération est limitée par la diffusion, le déplacement moyen des agrégats à chaque itération du calcul est généralement déterminé non pas en considérant le coefficient de diffusion de ces objets mais en considérant le libre parcours moyen caractéristique d'une particule primaire. D'un point de vue théorique, une telle hypothèse simplifie grandement le calcul mais ne rend pas compte de la diminution progressive du coefficient de diffusion des agrégats/agglomérats lors de leur croissance.

Sur ce point, il nous est apparu nécessaire, en collaboration avec Jérôme Yon du CORIA, de développer un nouveau modèle d'agglomération permettant de générer des agrégats synthétiques. Pour ce faire, un code d'agglomération DLCA a été développé, en intégrant l'évolution du coefficient de diffusion lors de ce mécanisme d'agglomération mais aussi en considérant la polydispersion des particules primaires. Afin de respecter la cinétique d'agglomération, une loi statistique d'appel des particules selon leur coefficient de diffusion a été implémentée. Ainsi, les particules de faibles diamètres et donc de coefficients de diffusion élevés sont plus souvent sollicitées que les agrégats de plus faible coefficient de diffusion (Yon *et al.*, 2010). Plus récemment, Bescond *et al.* (Bescond *et al.*, 2013) ont ajouté à un tel outil la possibilité de reproduire le phénomène de recouvrement entre les monomères ainsi que la formation d'une gangue autour des particules. La figure 48 illustre des exemples de tels agrégats produits par cette approche numérique, soulignant par la même occasion la pertinence de tels objets afin de mener à bien des études théoriques sur leurs propriétés optiques (Bescond *et al.*, 2013 ; Yon *et al.*, 2014) ou le développement de méthodes d'analyses morphologiques (Bescond *et al.*, 2014).

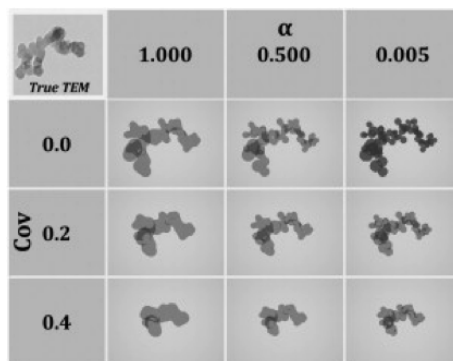


Figure 48. Illustration des agrégats générés par DLCA (Bescond *et al.*, 2013).

4.3 *Comportement thermophorétique des agrégats*

La compréhension des mécanismes de transport des suies au sein du foyer et du réseau de ventilation est une étape indispensable à la prédiction du terme source et plus encore à la prédiction de la quantité de particules pouvant être piégées à la surface des filtres à très haute efficacité. Avant toute étude sur le colmatage de tels filtres (voir partie 4.4), il s'avère donc nécessaire de disposer de modèles physiques de transport de ces particules tenant compte de leur morphologie spécifique. Si l'on considère leur distribution granulométrique, il apparaît évident que les mécanismes prépondérants de transport et de dépôt de ces particules sont régis par l'agitation brownienne ainsi que la thermophorèse, la sédimentation et l'inertie étant de second ordre dans de telles situations. Si le phénomène d'agitation brownienne est aisément compréhensible, il s'avère ici utile de préciser la notion de thermophorèse. Lorsque de fines particules sont en suspension dans un gaz où règne un gradient de température, il est possible d'observer leur migration de la région présentant la température la plus élevée vers la région présentant la température la plus faible. Ce phénomène a pour origine les collisions entre les molécules du gaz porteur et la particule. Dans un écoulement, la face de la particule en regard de la face chaude subit des collisions avec une fréquence plus élevée et par des molécules plus énergétiques que la surface de la particule en regard de la surface froide. Ce déséquilibre, en termes de quantité de mouvement et de flux moléculaire, induit une force de thermophorèse qui est responsable de la migration de la particule. La figure 49 représente schématiquement le principe de thermophorèse, avec la différence de vitesse entre les molécules de la zone chaude et les molécules de la zone froide. La figure 49 présente aussi des photographies de deux plaques d'aluminium mises en œuvre au sein d'un foyer incendie dont les températures respectives de surface étaient, soit maintenues à 130 °C (*hot plate*), soit non régulées (*ambient temperature*). Il apparaît ici évident qu'un tel mécanisme joue un rôle non négligeable dans les processus de dépôt et qu'il s'avère donc nécessaire de s'assurer de la validité des théories disponibles dans la littérature pour des particules sphériques dont la morphologie est très éloignée de celle des suies. En parallèle de ces illustrations très analytiques de l'importance du phénomène de thermophorèse, la figure 49 présente une comparaison entre les fractions déposées associées au phénomène seul de la thermophorèse et aux phénomènes couplés diffusion brownienne/inertie turbulente/impaction dans une canalisation (30 cm de diamètre, 10 m de long, température de paroi de 20° C, température de l'air de 120 °C, vitesse moyenne de 7,8 m/s, nombre de Reynolds de 93 000, particules de masse volumique de 1 000 kg/m³ et conductivité thermique de 4,2 W/m.K). Dans de telles conditions, le mécanisme prépondérant à l'origine du dépôt des particules dans une canalisation réside dans la thermophorèse et la

diffusion brownienne ou l'inertie turbulente sont des phénomènes de second ordre. Cette importance est de plus renforcée par la granulométrie des aérosols émis lors d'un incendie, qui est généralement comprise entre 100 – 400 nm, gamme de diamètre pour laquelle les mécanismes diffusionnel et inertiel ne sont pas prépondérants. On notera ici que les résultats présentés figure 49 reposent sur une hypothèse de sphéricité des particules évidemment inadéquate dans le cas des suies.

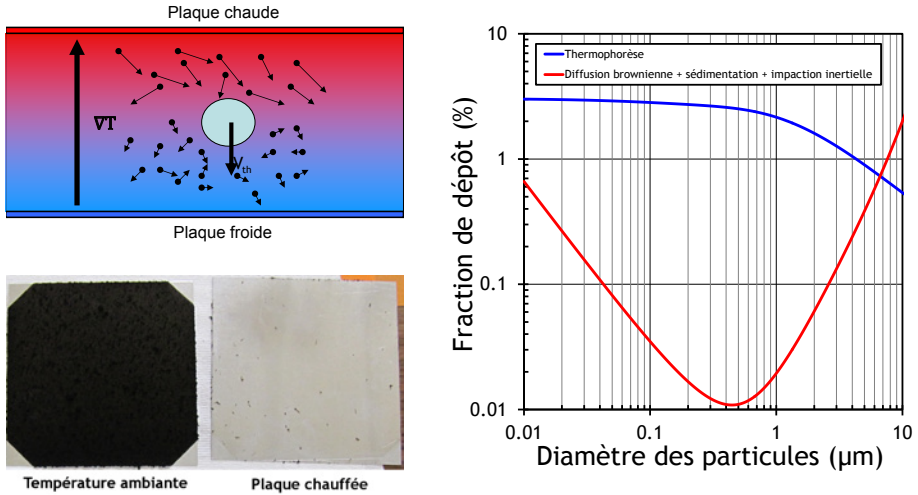


Figure 49. Illustrations schématisques/photographique du phénomène de transport thermophorétique et mise en évidence de l'importance de la thermophorèse lors d'un dépôt de particules.

L'illustration schématisque du principe de la thermophorèse permet assez aisément de conceptualiser ce phénomène physique lorsque l'on considère une particule sphérique. La littérature sur la thermophorèse est depuis de nombreuses décennies particulièrement prolifique. Une analyse détaillée des modèles disponibles dans la littérature afin d'exprimer la vitesse de thermophorèse de particules sphériques est disponible dans Sagot *et al.* (Sagot, Antonini et Buron, 2009) ainsi que dans la thèse d'Édouard Brugière (Brugière, 2012). Cette vitesse de thermophorèse correspond à la vitesse terminale atteinte par une particule au sein d'un champ de température et pour laquelle la résultante des forces de thermophorèse et d'aérodynamique exercée par le gaz sur la particule s'annule. D'après Sagot *et al.* (Sagot *et al.*, 2009), le modèle théorique le plus représentatif des observations expérimentales est à ce jour le modèle de Beresnev et Chernyak (Beresnev et Chernyak, 1995). Si les déterminations expérimentales de la vitesse de thermophorèse sont nombreuses

pour des particules de géométrie simple (cube, sphère), ces données sont particulièrement limitées pour le cas des suies.

À une échelle expérimentale, les travaux disponibles sur la thermophorèse des suies sont peu nombreux et les plus pertinents sont ceux de Suzuki *et al.* (Suzuki, Kuwana et Dobashi, 2009) et de Messerer *et al.* (Messerer, Niessner et Pöschl, 2003). Les conclusions de ces deux études apparaissent relativement opposées, les premiers auteurs mettant en évidence une forte fluctuation de la vitesse de thermophorèse pour des agrégats de dimensions comprises entre 1 et 100 μm , tandis que Messerer *et al.* (Messerer *et al.*, 2003) ont souligné une relative indépendance de la vitesse de thermophorèse avec le diamètre d'agrégats submicroniques. Au-delà de cette relative invariance à la taille, dans les deux études, la sensibilité relativement limitée des méthodes de détermination de la vitesse de thermophorèse employées n'a pas permis d'aller plus en profondeur dans l'analyse du phénomène.

La première étude à avoir mis en évidence la faible sensibilité de la vitesse de thermophorèse à la taille des agrégats est celle de Rosner *et al.* (Rosner, Mackowski et Garcia-Ybarra, 1991). Par une approche numérique, ces auteurs ont identifié des écarts maximums de 8 % et 21 % entre la vitesse de thermophorèse d'agrégats et celle d'une particule primaire isolée et ce, respectivement, pour le régime moléculaire et le régime continu. Des conclusions similaires ont par ailleurs été obtenues par Mackowski (Mackowski, 2006) pour le régime moléculaire (augmentation de 8 % de la vitesse de thermophorèse pour un agrégat constitué de 3 000 particules primaires). Cependant, ces calculs reposent sur certaines hypothèses relativement éloignées de la réalité :

- mono-dispersion des particules primaires ;
- absence de recouvrement entre les particules primaires ;
- études théoriques limitées aux régimes moléculaire et continu ;
- orientation aléatoire des agrégats dans le gradient de température, de par l'anisotropie des suies. Une éventuelle orientation de celles-ci dans le champ de force pourrait donner lieu à une modification très significative de la force aérodynamique exercée par le gaz sur la particule.

À l'analyse des clichés TEM de particules de suies, les deux premières hypothèses sont bien évidemment inadaptées à la morphologie réelle de ces particules. L'effet de cette polydispersion est, selon Rosner *et al.* (Rosner *et al.*, 1991), certainement limité mais aucune estimation réelle n'a été réalisée. Concernant le régime d'écoulement, les suies sont généralement dans le régime de transition. Pour ce qui est d'une

éventuelle orientation, mes précédents travaux (voir partie 3.3.1) n'ont pas mis en évidence une orientation privilégiée des suies dans un gradient de température qui s'est néanmoins avéré relativement faible.

L'analyse de la littérature a donc mis en évidence un manque de données expérimentales permettant de statuer sur l'influence de la morphologie des suies sur leur comportement thermophorétique. J'ai donc participé, en collaboration avec Alexis Coppalle, Jérôme Yon, du CORIA, et François Gensdarmes, du LPMA, à l'encadrement de la thèse d'Édouard Brugière (Brugière, 2012), qui avait pour objectif de développer un dispositif expérimental de détermination directe de la vitesse de thermophorèse de suies disposant d'une sensibilité et d'une résolution suffisantes afin de mettre en évidence des variations de 10 %.

Le spectromètre thermophorétique circulaire (SMTC) a ainsi été développé (Brugière *et al.*, 2013). Le fonctionnement de ce dernier est inspiré de la géométrie du SMEC différentiel à extraction par un trou central (Pourprix, 1997). Le SMTC, représenté sur la figure 50, est composé de deux plaques planes métalliques circulaires et parallèles, séparées par une distance h égale à 4 mm. La plaque supérieure du dispositif est chauffée à une température $T_p = 230$ °C, tandis que la plaque inférieure est refroidie à une température $T_f = 27$ °C, ce qui permet de produire un gradient de température homogène, égal à 50 750 K/m. L'aérosol est injecté de façon radiale dans le dispositif à une abscisse $a = 100$ mm avec un débit volumique Q_a . L'aérosol sélectionné est extrait avec un débit volumique Q_s par le trou central situé sur la plaque inférieure du dispositif. La sélection des particules en fonction de leurs vitesses de thermophorèse s'effectue en faisant varier le débit volumique de circulation d'air propre Q_c . La vitesse effective de thermophorèse des particules dans le SMTC est déterminée à partir des débits volumiques en utilisant la fonction de transfert définie par Brugière *et al.* (Brugière *et al.*, 2013).

Une première étape de qualification de ce dispositif a été réalisée à l'aide de billes de latex sphériques calibrées en taille pour deux gradients de température (Brugière *et al.*, 2013). L'accord entre les données expérimentales et le modèle théorique de Beresnev et Chernyak (Beresnev et Chernyak, 1995) est particulièrement bon (moins de 9 % d'écart) et la répétabilité des mesures est tout à fait remarquable (inférieure à 6 %).

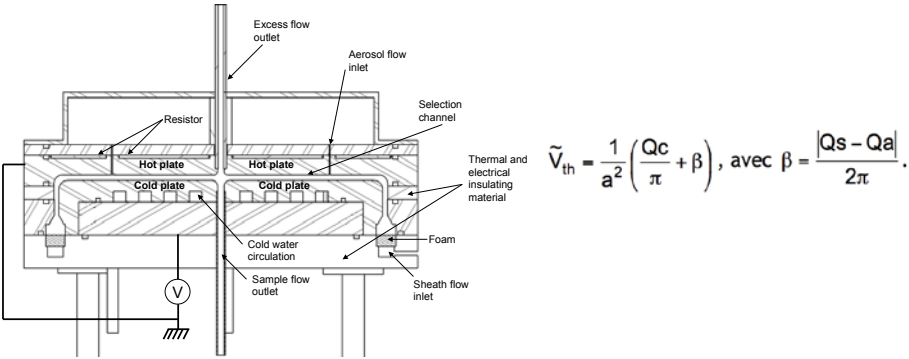


Figure 50. Vue en coupe du spectromètre thermophorétique circulaire (Brugière et al., 2013).

À l'issue de cette validation, le SMTC a été utilisé pour déterminer la vitesse de thermophorèse de suies produites par le générateur miniCAST. Notons que la morphologie (distribution granulométrique des particules primaires, nombre de particules primaires, dimension fractale) a été caractérisée au préalable par microscopie électronique et par analyse couplée DMA-CPMA-CPC, selon les protocoles et méthodes présentés en partie 3.3. La figure 51 présente une comparaison des vitesses de thermophorèse déterminées expérimentalement à l'aide du SMTC pour des suies et des particules de latex. On voit ainsi assez clairement que même le modèle de Beresnev et Chernyak (Beresnev et Chernyak, 1995) ne permet pas de reproduire les données expérimentales obtenues pour les suies. En effet, à l'échelle expérimentale, la vitesse de thermophorèse des suies augmente de manière significative lorsque le diamètre de mobilité électrique augmente. Une sous-estimation de près de 60 % est ainsi observée lorsque le modèle de Beresnev et Chernyak (Beresnev et Chernyak, 1995) est employé pour des suies de plus de 600 nm de diamètre de mobilité électrique.

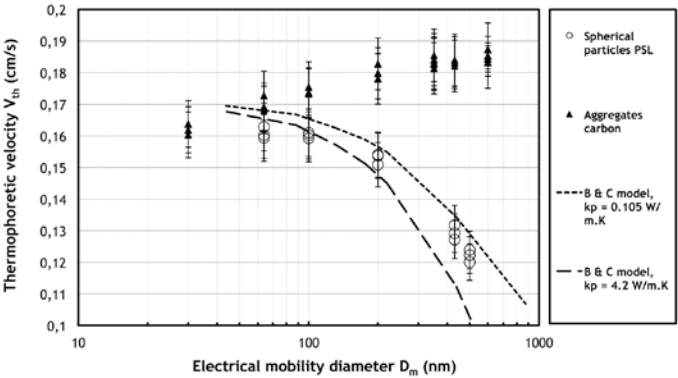


Figure 51. Évolution de la vitesse de thermophorèse des suies et des billes de latex en fonction du diamètre de mobilité électrique.

Une telle métrique n'est donc pas adéquate pour décrire le comportement thermophorétique d'agrégats de nanoparticules. La figure 52 présente l'évolution de la vitesse thermophorétique en fonction du nombre de particules primaires composant les agrégats. Une comparaison avec les données issues des travaux expérimentaux de Messerer *et al.* (Messerer *et al.*, 2003) et les résultats théoriques obtenus par Mackowski (Mackowski, 2006) est de plus proposée. Pour la première comparaison, un bon accord est observé entre les résultats expérimentaux de Brugière *et al.* (Brugière, Gensdarmes, Ouf, Yon et Coppalle, 2014) et ceux de Messerer *et al.* (Messerer *et al.*, 2003), confirmant, d'une part, la pertinence du nombre de particules primaires comme métrique permettant de décrire la vitesse thermophorétique, d'autre part, que la taille des particules primaires n'est pas un paramètre significatif. De la même manière, un bon accord est à noter entre nos résultats expérimentaux et les résultats des calculs théoriques de Mackowski (Mackowski, 2006).

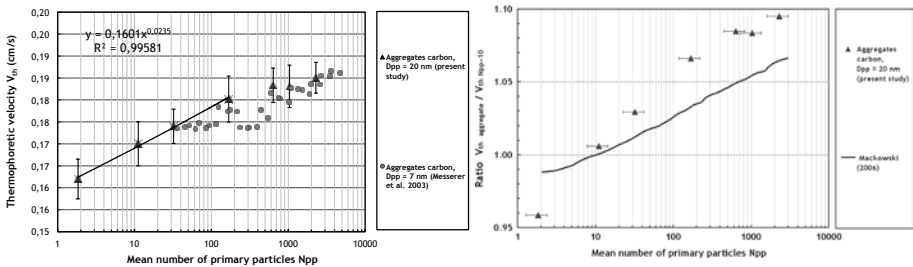


Figure 52. Évolution de la vitesse de thermophorèse des suies en fonction du nombre de particules primaires les composant (Brugière *et al.*, 2014).

Ce travail expérimental est à ma connaissance le seul à disposer d'une telle résolution sur la détermination de la vitesse de thermophorèse et à proposer une caractérisation complète de la morphologie des particules étudiées. Ma stratégie de recherche, visant à conjuguer des outils validés de caractérisation des suies avec des dispositifs expérimentaux permettant l'étude du comportement physique de ces particules, démontre ici tout son intérêt. Avec une telle approche, nous avons démontré sans ambiguïté que la vitesse thermophorétique des suies évoluait avec leur taille et pouvait être corrélée au nombre de particules primaires les composant. Des corrélations empiriques ont été proposées ainsi que des développements semi-phénoménologiques afin de prédire et d'expliquer les résultats expérimentaux. À ce stade, ces développements ne sont cependant pas assez aboutis pour être présentés ici mais représentent la principale perspective de ce travail.

À ce jour, deux approches sont envisagées, une première reposant sur le modèle développé pour décrire l'évolution de la masse volumique effective des suies (voir partie 3.3.3.1) et consistant à étendre la force thermophorétique associée à une particule primaire à l'ensemble de l'agrégat en considérant la morphologie fractale. La seconde approche repose sur l'introduction d'une conductivité thermique effective, tenant compte elle aussi de la morphologie fractale des agrégats. Sur ces deux thématiques, j'ai cherché à me rapprocher du Professeur Mackowski, dont les travaux sont à l'origine de la thèse d'Édouard Brugière. L'objectif d'un tel rapprochement serait de réaliser de nouveaux calculs de vitesse de thermophorèse de suies par l'approche Monte-Carlo proposée par Mackowski (Mackowski, 2006) et d'investiguer en particulier :

- l'influence de la polydispersion des diamètres des particules primaires ;
- l'influence du recouvrement des particules primaires entre elles ;
- un potentiel effet d'orientation des agrégats dans le champ de force thermophorétique.

La génération d'agrégats de propriétés morphologiques réalistes (intégrant la polydispersion des monomères ainsi que le recouvrement) serait réalisée à l'aide des outils développés par Yon et Bescond au CORIA (voir partie 4.2).

4.4 Colmatage des filtres à très haute efficacité par des suies

L'un des principaux objectifs de la ventilation dans l'industrie nucléaire est le maintien d'un niveau de confinement dynamique en conditions normales et accidentelles. Pour réduire les conséquences d'éventuelles situations accidentelles, des dispositifs de filtration à très haute efficacité (THE) sont utilisés dans les réseaux de ventilation, afin d'éviter la dissémination des particules potentiellement radioactives dans l'environnement. Lors d'un incendie, la forte concentration, couplée à la grande surface spécifique de ces particules en raison de leur caractère nanostructuré, va induire une forte augmentation de la perte de charge des filtres pouvant conduire à une perte de confinement. Ainsi, pour des raisons de sûreté, de dimensionnement et/ou d'optimisation des systèmes de filtration, il s'avère indispensable d'estimer l'évolution de l'efficacité et de la perte de charge des filtres dans de telles situations. Une grande partie de mes travaux de recherche à l'IRSN vise donc à développer un modèle prédictif de colmatage des filtres THE en situation d'incendie. Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs approches ont été considérées. La première approche est purement empirique et vise à proposer un modèle simple et directement applicable

à des scénarios parfaitement définis dans le cadre d'une étude de sûreté. La seconde approche s'attache à proposer un modèle phénoménologique décrivant la formation d'un gâteau de suies à la surface d'un média filtrant puis à prédire l'évolution de la résistance aéraulique d'un ensemble gâteau/filtre pour le cas d'un filtre THE plissé.

4.4.1 Modèle empirique de colmatage

Au début de mes travaux de recherche, l'état des connaissances ne permettait pas de décrire, par une approche phénoménologique, le colmatage de filtres THE plissés par des aérosols de combustion. La morphologie complexe des suies ainsi que la diversité des mécanismes mis en jeu lors du colmatage d'un filtre THE plissé représentaient un verrou scientifique conséquent. En effet, dans les premiers temps du colmatage, le dépôt des aérosols s'opère à l'intérieur du médium filtrant, sous la forme de dendrites, conduisant à une légère augmentation de la perte de charge du filtre. Celle-ci peut s'exprimer, entre autres, à partir de la vitesse de filtration, du diamètre des fibres du filtre, du diamètre des particules, de la compacité des particules et de différentes constantes (Novick, Monson et Ellison, 1992 ; Penicot, Thomas, Contal, Leclerc et Vendel, 1999 ; Thomas, Penicot, Contal, Leclerc et Vendel, 2001). Puis, rapidement, un dépôt en surface (gâteau) du médium filtrant apparaît, conduisant à un accroissement significatif de la perte de charge du filtre. Cette perte de charge, due au gâteau, est en général décrite à partir d'une relation de type Kozeny (Kozeny, 1927), dont l'applicabilité au cas des aérosols de combustion n'est pas démontrée. Les rares travaux disponibles ne sont pas transposables aux filtres plissés THE. De plus, Del Fabbro *et al.* (Del Fabbro, Laborde, Merlin et Ricciardi, 2002 ; Del Fabbro, 2001) ont mis expérimentalement en évidence un accroissement significatif du pouvoir colmatant des aérosols à faible vitesse de filtration, dû à une réduction de la surface de filtration au cours du colmatage de ces filtres. À la complexité géométrique des filtres THE plissés utilisés dans l'industrie nucléaire française, il convient d'ajouter le caractère multiphasique des émissions issues d'un incendie. Comme présenté en partie 4.1, en plus des particules constituant l'aérosol d'incendie et dont la nature et la morphologie sont complexes, de grandes quantités d'eau sous forme de vapeur et d'espèces potentiellement condensables sont émises. Seuls Joubert *et al.* (Joubert, Laborde, Bouilloux, Callé-Chazelet et Thomas, 2010) ont étudié l'influence de l'humidité sur le colmatage des filtres plissés, dans la zone de réduction de surface. Les auteurs mettent en évidence que, pour une même masse d'aérosol déposée, une augmentation de l'humidité conduit à une augmentation de la perte de charge du filtre, pour des particules non hygroscopiques, ainsi que pour des particules hygroscopiques, en dessous de leur point de déliquescence. À ma connaissance, pour le cas d'aérosols émis lors d'un incendie, aucune étude spécifique sur l'influence de l'humidité n'est disponible à ce jour.

En conséquence, le colmatage d'un filtre plissé peut donc être représenté en trois phases : une première phase de filtration en profondeur (au sein du médium composant le filtre), une phase de filtration en surface (formation d'un gâteau de particules) et une phase de réduction de la surface de filtration (obturation progressive des plis), caractérisée par une augmentation significative de la perte de charge du filtre. La figure 53 illustre une séquence complète de colmatage d'un filtre THE plissé industriel par un aérosol submicronique de NaCl.

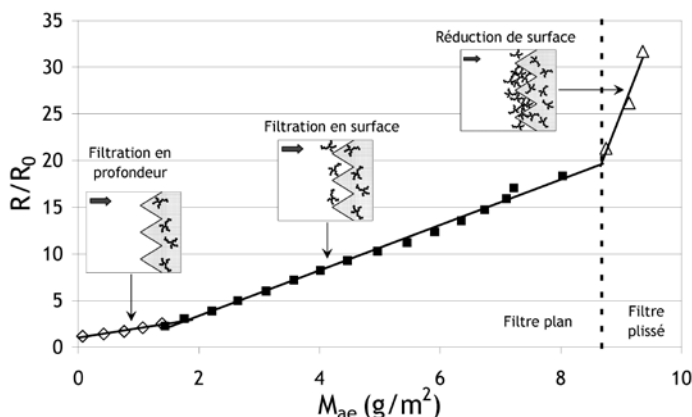


Figure 53. Illustration des différentes phases de colmatage d'un filtre THE plissé pour un aérosol submicronique de NaCl (Del Fabbro, 2001).

En considérant la complexité des objets et mécanismes mis en jeu, l'établissement d'une relation empirique, à partir de paramètres choisis, a donc été préférée en première approche afin de disposer rapidement d'un outil prédictif. Cette approche a préalablement été introduite par Gregory *et al.* (Gregory *et al.*, 1991) mais n'était valable que pour un combustible, une condition de combustion et une vitesse de filtration. Afin de disposer d'une corrélation simple et applicable à différents combustibles et vitesses de filtration, le modèle empirique développé dans mon service est basé sur un ensemble de paramètres, dont l'influence significative a été mise en évidence expérimentalement. Cette corrélation, purement empirique, ne peut bien évidemment être appliquée avec confiance que dans son domaine de développement et en particulier pour les gammes expérimentales de vitesse de filtration, de diamètre de particules et de taux de condensats utilisés pour son élaboration. L'industrie nucléaire française n'utilisant que des filtres THE à petits plis (hauteur des plis d'environ 30 mm, distance entre deux plis d'environ 2 mm), les paramètres liés au plissage et aux caractéristiques du médium filtrant n'ont pas été étudiés ; les filtres utilisés correspondent à une classification H14 selon la norme EN 1822.

Afin de disposer de données expérimentales de colmatage de filtres THE par des aérosols d'incendie, l'installation BANCO (BANc de COLmatage) a été développée (V. M. Mocho et Ouf, 2011 ; Ouf, Vendel, Coppalle *et al.*, 2008) et est présentée en figure 54. Elle comporte un foyer de combustion (1 m^3), raccordé à un conduit d'extraction se divisant en deux voies calorifugées, munies chacune d'un filtre plissé THE, dont les débits d'air varient respectivement de $50 \text{ m}^3/\text{h}$ à $450 \text{ m}^3/\text{h}$. Des essais à différentes vitesses de filtration peuvent ainsi être réalisés pour un même régime de combustion (caractéristiques des suies identiques). Par ailleurs, l'installation DIVA (dispositif d'études de l'incendie, de la ventilation et de l'aérocontamination, figure 54) de l'IRSN, constituée de trois locaux de 120 m^3 et d'un réseau de ventilation, permet de mener des essais d'incendie à l'échelle réelle d'une installation nucléaire.

L'instrumentation comprend des capteurs électroniques de pression pour la mesure de la perte de charge du filtre et une balance pour mesurer la perte de masse du combustible. La distribution granulométrique et la concentration massique en aérosols de combustion sont déterminées à l'aide d'un granulomètre DEKATI ELPI basse pression et d'une microbalance (R et P TEOM 1105). La morphologie et le taux en condensats des aérosols sont caractérisés respectivement par MET et par évaporation/dessiccation dans une étuve. Les filtres étudiés sont des filtres plissés THE à fibres de verre de diamètre moyen $1 \mu\text{m}$, de la société Camfil-Farr, référence 1501.37.00, développant une surface réelle de filtration de 6 m^2 et ayant un débit nominal de filtration de $450 \text{ m}^3/\text{h}$.

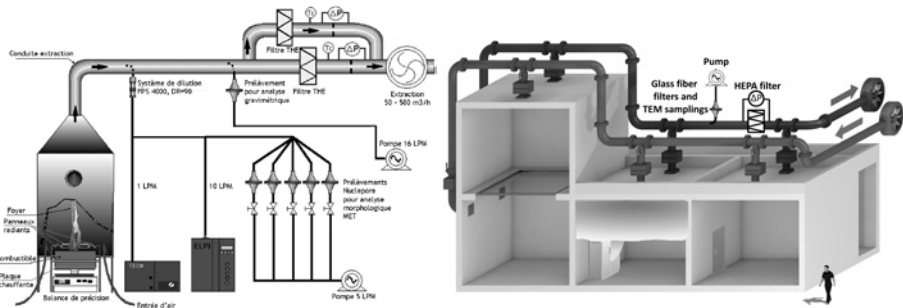


Figure 54. Dispositif expérimental BANCO et DIVA (V. M. Mocho et Ouf, 2011; Ouf *et al.*, 2014).

Les combustibles et configurations étudiés sur ces installations sont synthétisés dans le tableau 6. Sur l'installation BANCO, le polymère PMMA et les mélanges de polymères PMMA/PVC et PMMA/LEXAN ont été employés afin de développer la corrélation empirique. Celle-ci a ensuite été appliquée à d'autres combustibles

(solvants, huile, éléments électriques, câbles électriques). Dans l'installation DIVA, une masse de 44 kg d'un mélange d'éléments électriques (PICSEL_V0) et des armoires électriques réelles ont été mises en œuvre (PICSEL_V1 et EP2).

Le régime de combustion est caractérisé par le ratio d'équivalence global (Φ ; rapport entre les masses de combustible et d'air mises en jeu adimensionné par ce même rapport dans les conditions stœchiométriques et donc proportionnel à l'inverse de l'excès d'air disponible pour la combustion) ; un ratio d'équivalence global inférieur à 1 correspond à un foyer surventilé et supérieur à 1 à un foyer sous-ventilé. De même, la ventilation du foyer (ou local) de combustion est caractérisée par le taux de renouvellement de l'installation (exprimé en h^{-1}) ; celui-ci correspond au rapport du débit de ventilation sur le volume du local ventilé. Le tableau 6 synthétise les conditions expérimentales rencontrées lors des différents essais de cette étude. On remarquera ainsi que l'installation DIVA se caractérise par de faibles taux de renouvellement. Cette spécificité se traduit par un temps élevé de résidence des aérosols dans le local incendie DIVA, favorisant ainsi divers phénomènes physico-chimiques (agglomération, dépôt, adsorption/désorption, oxidation, etc.).

Le colmatage d'un filtre peut se caractériser par l'évolution de sa résistance aéraulique R en fonction de la masse d'aérosols déposés M_{ae} . Cette résistance est définie par la relation : $R = \Delta P / (\mu \cdot Q_v)$, où ΔP représente la perte de charge du filtre (Pa), Q_v le débit volumique de filtration (m^3/s), μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s) à sa température au niveau du filtre. La vitesse de filtration a été maintenue constante durant le colmatage sauf dans le cas de l'essai EP2, pour lequel l'objectif était de mettre en évidence l'interaction ventilation-incendie à travers le colmatage progressif du filtre THE.

Lors des essais menés sur l'installation BANCO, les paramètres susceptibles d'alimenter la corrélation empirique de colmatage ont été identifiés. Ils sont liés aux filtres (caractéristiques du médium filtrant), au régime aéraulique de filtration (vitesse de filtration) et aux produits de combustion (masse surfacique déposée, morphologie et granulométrie des agrégats et des particules élémentaires, taux en condensats). À titre d'illustration, la figure 55 présente l'effet de la vitesse de filtration (V_f) sur la résistance aéraulique R du filtre adimensionnée par sa résistance aéraulique R_0 lorsqu'il est vierge, lors de son colmatage par des aérosols issus de la combustion de PMMA et pour un débit constant de ventilation du foyer de $450 \text{ m}^3/\text{h}$ (ratio d'équivalence global constant). À masse surfacique déposée égale, ces résultats montrent une augmentation du pouvoir colmatant des aérosols de combustion de PMMA lorsque la vitesse de filtration diminue. Ce phénomène est principalement lié

à l'hétérogénéité de l'écoulement d'air dans un filtre plissé et à l'arrangement des particules le long des plis, qui conduit à une réduction de la surface de filtration (Del Fabbro, 2001).

Par ailleurs, le pouvoir colmatant de l'aérosol de combustion dépend également de la nature (solide, liquide et/ou liquide/solide), de la forme (fractale, fractale avec gangue ou compacte), de la taille (diamètre des particules primaires composant les agrégats) et du taux en condensats T_c de l'aérosol (fraction massique d'aérosols volatils à une température de 130 °C). En effet, les mécanismes de dépôt de particules solides ou liquides sur le filtre sont différents (Penicot *et al.*, 1999). L'étude a donc été étendue à d'autres combustibles « secs » (polycarbonate LEXAN) ou émetteurs de condensats (PVC). La figure 56 présente les résultats obtenus à la vitesse de filtration de 0,23 cm/s (vitesse nominale des filtres divisée par 9) pour différentes conditions d'essais et différents mélanges combustibles. Ces résultats montrent que le taux de condensats (T_c) des aérosols déposés sur le filtre THE a une influence significative sur le colmatage. Les différences de pouvoir colmatant observées en fonction des combustibles peuvent s'expliquer, d'une part, par la différence de taille des particules primaires constituant les agrégats [en accord avec les conclusions issues des travaux de Gregory *et al.* (W S Gregory *et al.*, 1991) menés pour des feux de polystyrène et de PMMA], d'autre part, par leur nature plus ou moins « solide » ou « liquide » en fonction du taux en eau/condensats (Penicot *et al.*, 1999), dans la gamme de masses surfaciques déposées considérées lors de nos essais ($M_{ae} < 10 \text{ g/m}^2$).

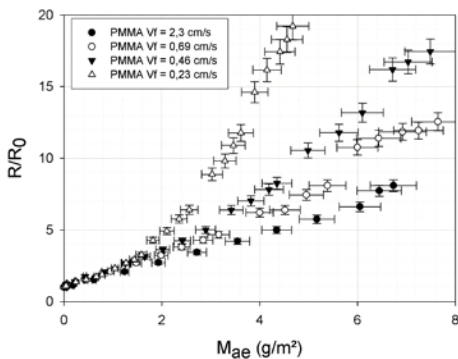


Figure 55. Influence de la vitesse de filtration sur le colmatage des filtres THE.

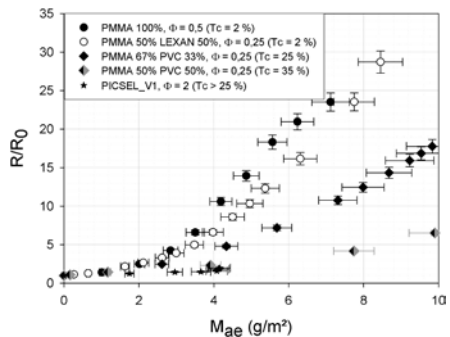


Figure 56. Influence du combustible sur le colmatage des filtres THE ($V_f = 0,23 \text{ cm/s}$).

Tableau 6. Configurations expérimentales et caractéristiques physico-chimiques des combustibles et des suies étudiés.

Échelle	Combustible	Φ	$R \text{ (h}^{-1}\text{)}$	Vitesse de filtration (cm/s)	Nature	$D_{pp} \text{ (nm)}$	Dagréga ts (nm)	D_f	$T_H \text{ (%)}$	$T_C \text{ (%)}$
BANCO petite échelle Faible temps de résidence	Huile Equivis	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	35-38	240-351	-	-	2-4
	TBP/TPH (30/70)	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale gangue	31-34	233-242	-	-	5-7
	PMMA (100 %)	0,5-0,06	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	51-40	232-266	1,74-1,78	≈ 2	≈ 2
	LEXAN (100 %)	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	51-53	254-268	-	-	3-4
	PMMA/LEXAN (50/50)	0,25-0,01	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	60-48	295-259	1,64-1,62	≈ 2	≈ 2
	PMMA/PVC (50/50)	0,25-0,04	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	77-59	365-256	1,61-1,69	17-16	35-25
	PMMA/PVC (67/33)	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	64-50	-	-	13	25-20
	Kiowaglass	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	35-39	268-357	-	-	5
	Mélange poubelle	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	32-34	340	-	-	2-4
	Câbles électriques A (non halogéné)	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	40-35	-	-	-	4
	Câbles électriques B (halogéné)	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	34-25	-	-	-	9
	Câble ACOME	-	50-450	0,23 – 2,1	Fractale	48	295	-	-	10
	Éléments électriques	$\approx 0,8$	50	0,23	Fractale	64	273	1,70	10	21
DIVA Grande échelle Long temps de résidence	PICSEL_V1 Armoire électrique	$\approx 2,0$	2,5	0,23	Compacte	-	222	-	-	> 25
	EP2 Armoire électrique	-	0,25-2,5	0,14 – 1,4	Compacte	-	226	-	-	> 20
	Éléments électriques PICSEL V0	0,5	2,5	1,4	Fractale Compacte	59	-	2,09	-	-

Le faible pouvoir colmatant des aérosols émis lors des essais à grande échelle sur DIVA (PICSEL_V1, EP2) s'explique par les effets conjoints du ratio d'équivalence global qui, lorsqu'il évolue, peut modifier sensiblement la morphologie des agrégats [morphologie de type fractal ou compact, nature physico-chimique et taille des particules primaires, voir tableau 6 (Mocho et Ouf, 2011 ; Ouf, Vendel, Coppalle *et al.*, 2008)] et des conditions aérauliques spécifiques à chacun de ces dispositifs. Ainsi, les essais menés sur l'installation BANCO sont caractérisés par des taux de renouvellement très élevés (50 à 450 h⁻¹), sous-entendant un temps caractéristique de résidence des aérosols dans le foyer et la gaine de ventilation faible (de l'ordre de quelques dizaines de secondes). À l'inverse, les essais DIVA étant menés pour de faibles taux de renouvellement (< 3 h⁻¹), le temps de résidence est ici significativement plus important (de l'ordre de quelques dizaines de minutes). Si l'on associe ce temps de résidence élevé à des conditions thermodynamiques favorables à la condensation de composés organiques et/ou inorganiques à la surface des particules (admission d'air frais dans le local DIVA), il apparaît évident que les natures et morphologies des particules échantillonnées lors des essais BANCO et DIVA peuvent être, pour un même combustible, significativement différentes (voir figure 57).

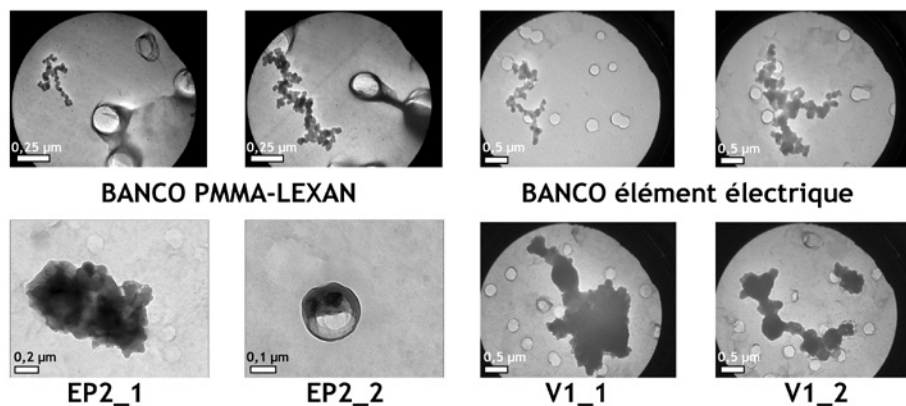


Figure 57. Clichés MET de particules émises par différents combustibles.

À l'issue de cette première étape, diverses caractéristiques des particules ont été identifiées comme influençant fortement le colmatage des filtres THE. Le tableau 6 synthétise les propriétés physico-chimiques des aérosols de combustion étudiés sur les installations BANCO et DIVA. Sont ainsi détaillées les valeurs de diamètre des particules primaires composant les agrégats (D_{pp}), la dimension fractale D_f (décrivant la morphologie et la compacité des agrégats émis), le diamètre équivalent en volume D_{ev} des agrégats (diamètre d'une particule sphérique présentant le même volume que la particule considérée) ainsi que le taux en eau des aérosols (T_H) et en condensats (T_C).

Les trois premiers paramètres (D_{pp} , D_f et D_{ev}) sont mesurés par analyse des clichés de microscopie électronique en transmission (Ouf *et al.*, 2010), tandis que T_H et T_C sont mesurés par analyse des filtres de prélèvement.

La corrélation empirique proposée et reproduisant l'influence de ces paramètres se présente sous la forme suivante (Mocho et Ouf, 2011 ; Mocho et Ouf, 2011) :

$$\frac{R}{R_0} = 1 + a \cdot \frac{M_{ae}}{d_p} + b \cdot \left(\frac{M_{ae}}{Vf \cdot d_p} \right)^2,$$

où R et R_0 représentent les résistances aérauliques du filtre colmaté et vierge (m^{-3}), M_{ae} la masse surfacique d'aérosols déposée sur le filtre (g/m^2), d_p le diamètre caractéristique de l'aérosol (diamètre moyen des particules élémentaires composant les agrégats ou diamètre équivalent en volume de l'aérosol s'il n'est pas de type agrégat, m), Vf la vitesse de filtration (m/s) et a , b des paramètres d'ajustement sur les résultats expérimentaux et fonction du taux de condensats déposés sur les aérosols T_C (%). La figure 58 (Ouf *et al.*, 2014) montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la corrélation empirique proposée, lors de la combustion de PMMA, où le taux en condensats est faible ($T_C = 2$ %). À l'inverse, cette même figure souligne la surestimation du colmatage par la corrélation empirique pour un taux en condensats de 35 % (cas de la combustion d'un mélange PMMA/PVC 50 %/50 %). Ainsi, l'écart observé pour le plus fort taux en condensats s'explique par le fait que le dépôt sur le filtre ne peut plus être considéré comme « solide ». Le mécanisme de dépôt étant différent, la corrélation et ses paramètres a et b ne sont donc plus valables. Cette corrélation représente donc correctement les résultats expérimentaux pour des taux de condensats compris entre 2 % et 25 %.

Si l'on considère des combustibles plus complexes, tels que ceux émis par la dégradation thermique d'éléments électriques, la morphologie n'est plus de type « agrégat » (cas d'une combustion sous-ventilée avec de fortes interactions aérosols/imbrûlés telles que celles observées dans l'installation « DIVA », conduisant à la formation d'une gangue autour de l'agrégat initial). Dans cette configuration, il ne faut alors plus décrire les particules comme des agrégats de particules primaires, mais bien comme des particules à part entière et présentant une morphologie compacte. On considère alors comme dimension caractéristique utile à la corrélation empirique le diamètre équivalent en volume des particules compactes (222-226 nm, qui est ici significativement supérieur à celui des particules primaires (40-77 nm)). *In fine* et dans cette configuration, la taille de l'aérosol final est plus importante et son pouvoir de colmatage est bien plus faible (à masse déposée égale) que pour le cas d'agrégats de nanoparticules présentant une morphologie fractale. De plus, si cet aérosol tend

vers un aérosol de nature liquide, son pouvoir colmatant dépendra également de paramètres physiques liés à sa nature chimique (viscosité et tension superficielle entre autres), qui ne sont pas appréhendés dans la corrélation empirique proposée.

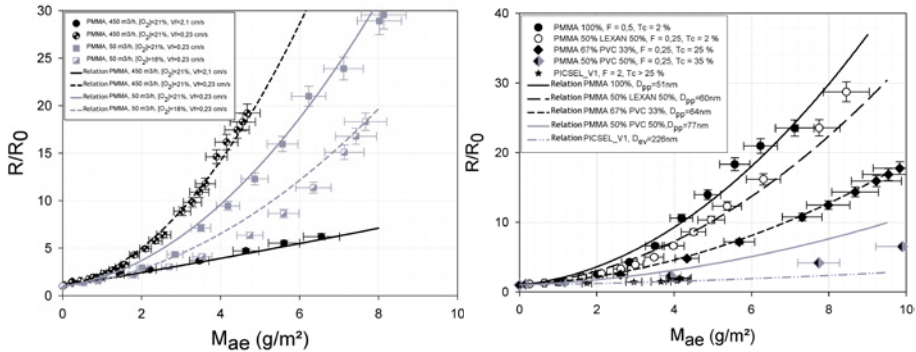


Figure 58. Comparaison entre la corrélation empirique et les données expérimentales de colmatage pour des particules issues de la combustion du PMMA et pour divers combustibles.

In fine, la corrélation empirique de colmatage a été appliquée au cas de la filtration dynamique au cours de l'essai EP2. L'application *stricto sensu* de cette corrélation au cas de la filtration dynamique vise uniquement à mettre en évidence la complexité d'une telle situation et à alimenter nos réflexions sur les recherches à mener pour modéliser le colmatage en régime dynamique. En effet, rappelons que cette corrélation a été développée pour un régime de filtration statique (vitesse de filtration constante) et que l'essai EP2 vise à recueillir des données expérimentales de colmatage d'un filtre THE en situation d'incendie et pour une vitesse variable de filtration. La figure 59 présente donc l'évolution expérimentale de la résistance aéraulique du filtre THE en fonction de la masse d'aérosol déposée par unité de surface.

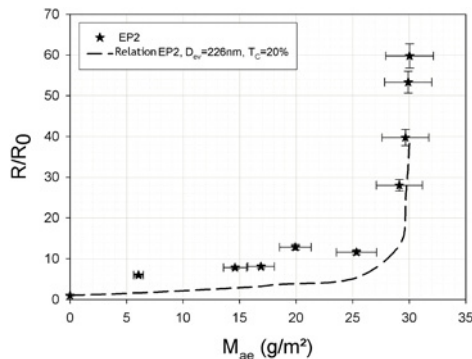


Figure 59. Comparaison entre la corrélation empirique et les données expérimentales de colmatage pour des particules produites lors de l'essai EP2 (vitesse de filtration variable).

On retrouve sur cette figure les résultats issus de la corrélation empirique de colmatage, en considérant un diamètre équivalent en volume de 226 nm, un taux de condensats de 20 % et en appliquant la vitesse de filtration mesurée expérimentalement à chaque instant du colmatage au cours de l'essai EP2. On remarque ainsi que, à partir d'une masse surfacique de 25 g/m², la résistance aéraulique augmente considérablement, traduisant un fort colmatage du filtre THE au-delà de cette valeur seuil. Une telle évolution de la résistance aéraulique est caractéristique de l'ensemble des résistances aérauliques et de la hauteur manométrique du ventilateur d'extraction de l'installation expérimentale DIVA. En considérant la complexité de la situation étudiée ici, une telle comparaison relève donc d'un caractère démonstratif. Ainsi, la corrélation empirique, développée pour des vitesses de filtration constantes, rend assez bien compte du processus de colmatage en régime aéraulique dynamique et est qualitativement en accord avec les ordres de grandeur de résistances aérauliques mesurées expérimentalement. Il convient cependant de noter que, si l'accord est acceptable pour des masses surfaciques supérieures à 25 g/m², la corrélation tend à sous-estimer la résistance aéraulique du filtre THE en deçà de cette valeur.

Ce travail visant à répondre à des besoins liés à l'évaluation de la sûreté des installations nucléaires, il s'est avéré utile de proposer une corrélation empirique afin de reproduire de manière acceptable les résultats expérimentaux (en maintenant constants les paramètres empiriques a et b de cette corrélation). Cette relation, purement empirique, peut être utilisée afin de prédire le colmatage des filtres étudiés (média H14, hauteur des plis d'environ 30 mm, distance entre deux plis d'environ 2 mm), en situation statique de filtration (vitesse constante) et pour la gamme de vitesse (vitesse nominale de filtration à vitesse nominale divisée par 9), de dimension caractéristique (diamètres de particules primaires entre 40 et 77 nm, diamètre équivalent en volume de particules compactes de 220 nm) et de taux de condensats des aérosols (2 à 25 %).

Cette corrélation a été appliquée au cas du colmatage d'un filtre THE en régime dynamique de filtration (vitesse de filtration variable). En considérant, dans cette corrélation, l'évolution de la vitesse de filtration mesurée expérimentalement lors d'un essai à grandeur réelle, cette dernière permet de rendre compte, de manière qualitative, de l'évolution de la résistance aéraulique du filtre étudiée. Une telle comparaison ne permet cependant pas de juger de la pertinence de la corrélation développée en régime statique en vue de décrire le comportement d'un filtre en régime dynamique et pour des configurations d'incendie différentes de celles considérées dans cette étude. Pour ce faire, une perspective majeure d'un tel travail vise à poursuivre la démarche entamée, en s'intéressant, dans un premier temps, au

colmatage en régime de filtration dynamique pour des aérosols de référence (solides, liquides et de formes simples) moins complexes que des aérosols de combustion.

4.4.2 Modèle phénoménologique de colmatage

Les précédents développements empiriques répondaient à une demande directe d'un exploitant, AREVA NC, et l'objectif de ces travaux était d'apporter une solution rapide et aisément exploitable afin d'aider au dimensionnement des réseaux de ventilation dans le cadre d'INB pouvant présenter un risque incendie. D'un point de vue scientifique, le principal intérêt de ces développements porte sur l'obtention de données détaillées sur le colmatage de filtres industriels plissés réels par des suies dont les propriétés sont parfaitement connues, l'apport de la corrélation empirique étant beaucoup plus limité. Il est donc apparu nécessaire de développer un ou plusieurs modèles pouvant décrire, sous un angle phénoménologique, les mécanismes physiques inhérents au colmatage d'un filtre THE plissé lors d'un incendie.

Comme introduit sur la figure 53, le colmatage d'un tel filtre repose sur trois étapes successives. La première étape correspond au piégeage des particules au sein du média filtrant et n'induit qu'une très faible augmentation de la résistance aéraulique du filtre. Le principal intérêt dans la prédiction de cette première étape réside dans le fait de pouvoir décrire le début de la seconde phase de colmatage correspondant à la formation du gâteau de suies à la surface du média filtrant. Au cours de cette étape, la résistance aéraulique du filtre augmente significativement et la connaissance des propriétés physico-chimiques des suies constituant ce gâteau est alors nécessaire. À l'issue de cette seconde étape, un mécanisme supplémentaire est généralement observé pour des filtres plissés et ce, pour des masses surfaciques déposées importantes. Au cours de cette étape, les plis sont progressivement comblés, donnant lieu à une réduction de la surface disponible et conduisant à une augmentation drastique de la résistance aéraulique.

À l'issue des développements réalisés et concrétisés par la publication de la corrélation empirique (V. M. Mocho et Ouf, 2011 ; V. Mocho et Ouf, 2011 ; Ouf *et al.*, 2014), j'ai participé à l'encadrement de la thèse de Soleiman Bourrous, qui s'est attaché à développer un modèle phénoménologique de colmatage. Son travail de thèse a donné lieu à des développements expérimentaux sur la pénétration des nanoparticules dans le média filtrant, sur la formation du gâteau de particules à la surface des filtres ainsi que sur le remplissage des plis des filtres THE industriels. En parallèle de ce travail de thèse, j'ai développé, en partenariat avec le professeur Dominique Thomas, un modèle de perte de charge induit par un gâteau de nanoparticules à la surface de

tels filtres. Ce modèle a ensuite été intégré par Soleiman Bourrous dans un modèle global de perte de charge de filtres THE. Je détaillerai dans ce chapitre les différents développements réalisés conduisant à l'obtention d'un modèle prédictif de colmatage adapté au cas des nanoparticules structurées en agrégat.

4.4.2.1 Pénétration des agrégats dans le média filtrant

La littérature concernant la pénétration des aérosols dans les médias filtrants s'avère particulièrement consistante (Bao, He, Zhao, Xu et Lin, 2015 ; Geryes, Monsanglant-Louvet, Berger et Gehin, 2009 ; Thomas *et al.*, 2001) mais est généralement limitée au cas de particules micrométriques. Afin d'investiguer le transport et le dépôt d'agrégats de nanoparticules de suies, un modèle de caractérisation des médias fibreux colmatés en profondeur a été développé. Ce travail, réalisé dans le cadre de la thèse de Soleiman Bourrous, a reposé sur l'utilisation d'un protocole de fixation du médium filtrant après son colmatage par des nanoparticules. Cette méthode d'imprégnation par résine, initialement développée dans les années 90 (Schmidt et Löffler, 1990), est schématisée par la figure 60 et nous a permis de manipuler les échantillons obtenus, afin de caractériser la morphologie et la localisation des dépôts de nanoparticules ainsi formés.

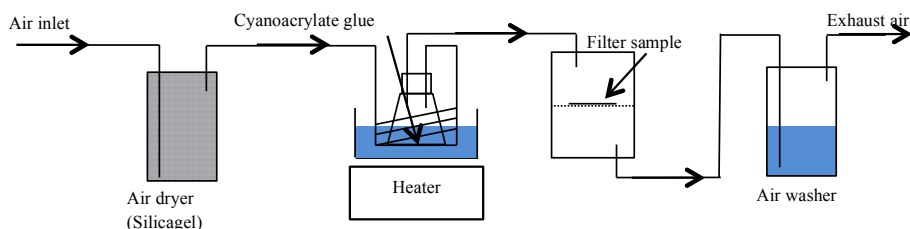


Figure 60. Illustration schématique du procédé d'imprégnation de filtres plans et plissés colmatés par des nanoparticules (Bourrous et al., 2014).

De la colle cyanoacrylate est vaporisée puis déposée sur l'échantillon de filtre étudié. Après une phase de séchage de la colle en conditions ambiantes, une partie de l'échantillon est placée dans un moule puis est imprégnée avec une résine spécifique (Bourrous *et al.*, 2014). Une fois la résine durcie, elle est polie afin de permettre son observation au microscope électronique. La quantité de particules à une profondeur définie du médium est alors déterminée par analyse élémentaire EDX et des exemples de résultats obtenus pour des filtres d'efficacités différentes (95 % d'efficacité pour le filtre E11 et 99,995 % pour le H14) sont présentés sur la figure 61.

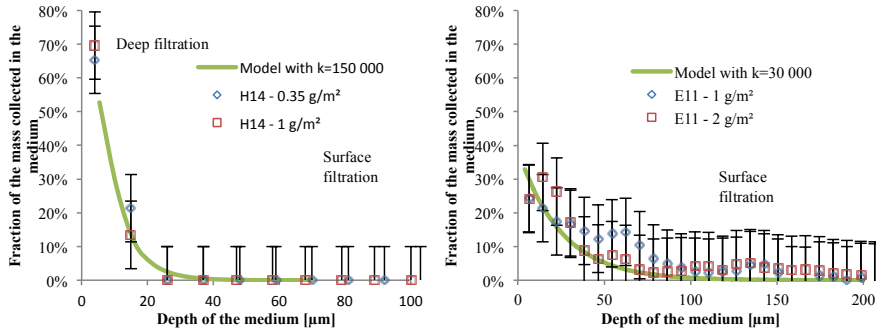


Figure 61. Profils de pénétration expérimentaux obtenus pour des médias d'efficacités différentes (Bourrous et al., 2014).

Un modèle de pénétration des aérosols dans les filtres, développé par Letourneau *et al.* (Letourneau, Mulcey et Vendel, 1991 ; Letourneau, Vendel et Renaudin, 1993), a alors été validé sur la base de ces résultats expérimentaux :

$$\alpha(x) = \frac{k \cdot e^{-k \cdot x}}{(1 - e^{-k \cdot Z})}$$

avec $\alpha(x)$ la proportion de particules collectées à une profondeur x d'un médium d'épaisseur Z , k étant un coefficient caractéristique du profil de pénétration.

4.4.2.2 Dépôt de nanoparticules à la surface du média et perte de charge associée

Lors du colmatage d'un filtre THE, la première étape donnant lieu à une augmentation réellement significative de la perte de charge réside dans la formation d'un gâteau de nanoparticules à la surface du média filtrant. Avant toute description phénoménologique de l'évolution de la résistance aéraulique d'un filtre THE plissé lors d'un incendie, il m'est apparu nécessaire de développer un modèle de perte de charge induit par un gâteau de nanoparticules lors de leur dépôt sur le média filtrant.

Les modèles de perte de charge peuvent être classés en deux familles, ceux fondés sur les écoulements dans les pores (Novick *et al.*, 1992) et ceux fondés sur les forces de traînée (Bergman *et al.*, 1978 ; Davies, 1973). Les premiers sont très utilisés pour des dépôts de particules et les seconds pour des matelas fibreux (dépôt de fibres). Endo *et al.* (Endo, Chen et Pui, 2002) ont proposé un modèle de perte de charge fonction de la masse surfacique du dépôt (m_s), de la vitesse de filtration (U_m), de la viscosité dynamique du fluide (η) fondé sur la force de traînée des particules composées d'un matériau de masse volumique ρ_p .

$$\Delta P = 18\kappa \frac{m_s}{\rho_p dp^2} \frac{v(\epsilon)}{\epsilon^2} \eta U m$$

Ce modèle repose sur cinq hypothèses :

- la distribution granulométrique des particules constitutives du dépôt suit une loi Log-Normale de moyenne géométrique dp_G et d'écart-type géométrique σ_G , soit un diamètre moyen en volume donné par : $dp = dp_G \exp [0,5 \ln^2(\sigma_G)]$;
- la forme des particules est uniforme ;
- la structure du dépôt est homogène ;
- la fonction de vide $v(\epsilon)$ dépend seulement de la porosité du dépôt (ϵ) ;
- le régime d'écoulement est laminaire.

Ce modèle a été validé par l'auteur pour des porosités inférieures à 0,6. Bien que récemment validé pour un dépôt d'agglomérats de suie de porosité égale à 0,95 (Kim, Wang, Shin, Scheckman et Pui, 2009), le modèle d'Endo ne permet pas de décrire l'évolution de la perte de charge expérimentale des essais que j'ai réalisés dans mon laboratoire avec des particules de carbone produites par le GFG 1000 ainsi que le miniCAST. Cette non-adéquation s'explique par le fait que, pour des porosités fortes (supérieures à 0,9), le dépôt nanostructuré est constitué d'agglomérats dendritiques composés de particules sphériques primaires (D_{pp}). Plus encore, la corrélation permettant de déterminer la fraction de vide (Kim *et al.*, 2009) n'est pas adaptée à des porosités supérieures à 0,9.

Endo a déterminé la perte de charge d'un dépôt de particules à partir de la somme des forces de traînée exercées sur les particules. Cependant, dans la mesure où le dépôt se présente sous une forme dendritique, il nous semble plus réaliste de prendre en considération la force de traînée des dendrites et non des particules primaires.

Sakano (Sakano, Otani, Namiki et Emi, 2000) a défini, à partir de la relation de Davies (Davies, 1973), la force de traînée des fibres ramenée à la longueur totale des fibres :

$$F_T = \pi \alpha^{0.5} (1 + 56 \alpha^3) \eta U m,$$

où α est la compacité du filtre ($\alpha = 1 - \epsilon$).

La perte de charge d'un dépôt fibreux est égale à :

$$\Delta P = F_T L_F$$

avec L_F la longueur totale des fibres par unité surfacique de dépôt.

Pour un matelas de fibres de diamètre d_p et de compacité α , la longueur totale des fibres L_F est égale à :

$$L_F = \frac{4\alpha}{\pi d_p^2} Z$$

Pour un matelas constitué par des dendrites de chaînettes de particules juxtaposées (cas des agglomérats), la longueur totale des chaînettes L_C est donnée par :

$$L_C = \frac{6\alpha}{\pi d_p^2} Z$$

Le rapport $L_C / L_F = 3 / 2$ définit le facteur de correction (F_C), qui tient compte de la différence de longueur totale des chaînettes comparativement aux fibres pour une même compacité et un même diamètre. Z représente l'épaisseur du matelas de fibres.

Dans le cas des agrégats, il y a fusion partielle des particules entre elles, ce qui induit une modification de la longueur totale des chaînettes. En reprenant la notion de facteur de recouvrement Co défini par Brasil (Brasil *et al.*, 1999), le facteur de correction s'écrit :

$$F_C = \frac{(1 - Co)}{\left[\frac{2}{3} - Co^2 \left(1 - \frac{Co}{3} \right) \right]}$$

Pour un coefficient de recouvrement égal à 0, le facteur de correction équivaut à 3/2 (*i.e.* facteur de correction pour des agglomérats). F_C tend vers 1 (cas d'une fibre) lorsque Co tend vers 1. La figure 62 présente l'évolution du facteur de correction en fonction du facteur de recouvrement.

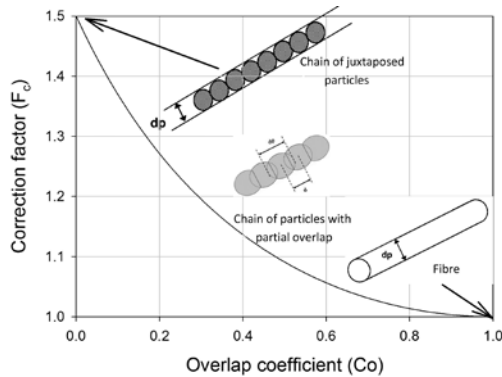


Figure 62. Évolution du facteur correctif (F_C) en fonction du coefficient de recouvrement (Co).

La perte de charge d'un dépôt nanostructuré en fonction de la masse surfacique (m_s) des particules s'écrit donc :

$$\Delta P = \frac{64 \alpha^2 (1 + 56 \alpha^3)}{Cu \rho_p d_p^2} F_C \eta m_s U_m,$$

avec Cu le coefficient de Cunningham défini par :

$$Cu = 1 + \frac{2 \lambda}{d_p} \left[a + b \exp \left(- \frac{c d_p}{2 \lambda} \right) \right],$$

avec $a = 1,165$; $b = 0,483$; $c = 0,997$ (Kim, Mulholland, Kukuck et Pui, 2005) et λ le libre parcours moyen de l'air (66,4 nm à 20 °C et sous la pression atmosphérique).

Ce modèle a ensuite été validé à partir de mesures expérimentales de perte de charge de dépôts nanostructurés, dont les propriétés physico-chimiques ont été caractérisées. Le dispositif expérimental employé est présenté sur la figure 63. Les générateurs GFG 1000 et MiniCAST ont été employés comme source de nanoparticules carbonées. Des membranes Millipore FSLW04700 avec des pores de 3 μm ont été utilisées, afin de réduire la pénétration des particules au sein du médium filtrant et de réduire ainsi la phase de filtration en profondeur caractéristique des médias fibreux.

Le débit de filtration était imposé à l'aide d'un régulateur de débit massique et la perte de charge du système filtre + gâteau de nanoparticules était mesurée à l'aide d'un capteur de pression différentielle. La masse et l'épaisseur du gâteau de nanoparticules étaient respectivement déterminées par pesée et par topomicroscopie. La connaissance de ces deux paramètres ainsi que de la surface du gâteau et de la masse volumique des nanoparticules nous a alors permis de calculer la porosité du dépôt.

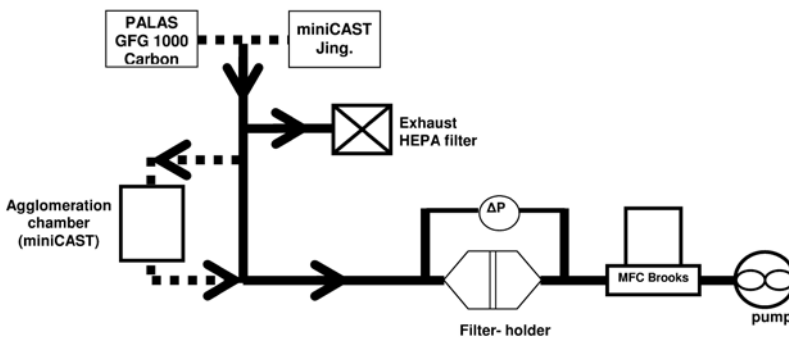


Figure 63. Dispositif expérimental d'étude de la perte de charge de gâteaux nanostructurés.

La porosité des gâteaux formés a été déterminée pour des agrégats ou des agglomérats de différents diamètres et ce, pour des vitesses de filtration comprises entre 0,01 et 0,09 m/s. La figure 64 présente l'évolution de la porosité du gâteau en fonction du nombre de Peclet des particules. Ce nombre de Peclet Pe est déterminé à partir du diamètre de mobilité électrique des agrégats/agglomérats selon la relation suivante :

$$Pe = \frac{U_f d_{agg}}{D}$$

avec U_f la vitesse de filtration, d_{agg} le diamètre de mobilité électrique des agrégats/agglomérats et D le coefficient de diffusion des particules (calculé à l'aide de la relation de Stokes-Einstein à partir de d_{agg}).

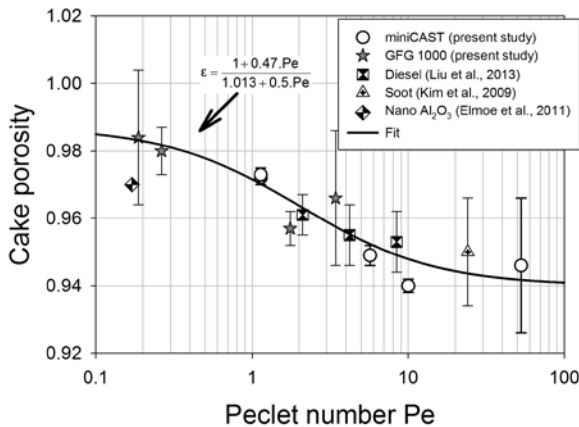


Figure 64. Évolution de la porosité du dépôt en fonction du nombre de Peclet des agrégats (Thomas et al., 2014).

En accord avec les travaux numériques de Mädler *et al.* (Mädler, Lall et Friedlander, 2006), une forte corrélation est apparue entre ces deux paramètres pour nos résultats expérimentaux ainsi que pour les données issues de la littérature. Les faibles nombres de Peclet sont caractéristiques d'un transport des particules dominé par la diffusion. Dans une telle situation, le transport des particules est isotrope et l'interception de celles-ci avec le dépôt est réalisée préférentiellement à sa surface, donnant lieu à une plus forte porosité. Pour un nombre de Peclet plus élevé, le transport est de type balistique et les particules pénètrent plus profondément dans le gâteau, augmentant par la même occasion sa porosité.

Cette corrélation empirique représente donc un moyen direct de détermination de la porosité du gâteau de nanoparticules. Ces travaux sur la porosité sont cependant à

poursuivre avec des objets dont les paramètres morphologiques (taille des monomères et dimension fractale) sont significativement différents des suies étudiées par Thomas *et al.* (Thomas *et al.*, 2014). En particulier, il serait intéressant de corrélérer la porosité des agrégats non pas avec le Peclet des agrégats mais plutôt avec le Peclet des particules primaires, en le pondérant du nombre de particules primaires et de la dimension fractale. Une telle approche est donc à poursuivre et pourrait reposer sur un modèle similaire à celui développé pour décrire la masse volumique effective des suies (voir partie 3.3.3.1).

La figure 65 présente une comparaison entre les valeurs de perte de charge déterminées à partir du modèle de Thomas *et al.* (Thomas *et al.*, 2014) et les valeurs expérimentales correspondantes. Pour différents types de suies (issues d'une flamme de diffusion propane/air, d'un moteur diesel et d'un générateur à électrodes de graphite), l'accord est assez remarquable et 95 % des expériences sont reproduites avec un écart inférieur à 25 %. À titre de comparaison, pour le principal modèle disponible dans la littérature, à savoir le modèle d'Endo associé à la fraction de vide de Liu *et al.* (Liu, Swanson, Kittelson, Pui et Wang, 2013) et qui ne tient pas compte du recouvrement entre les monomères, ce même intervalle de confiance (95 %) sous-entend un écart de plus ou moins 35 % (voir figure 65).

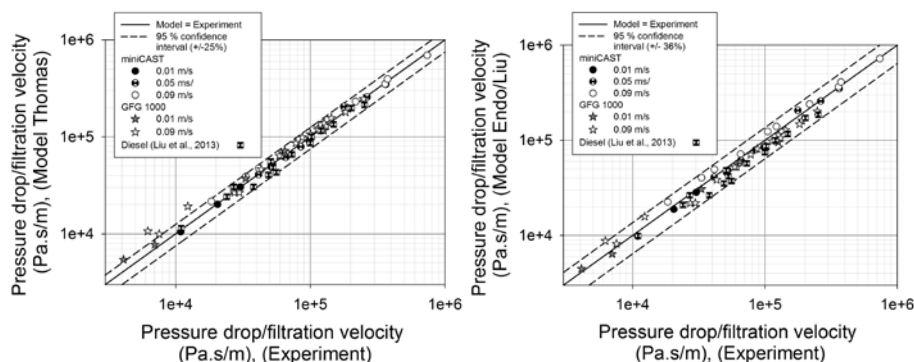


Figure 65. Comparaison entre la perte de charge obtenue expérimentalement et à l'aide des modèles de Thomas *et al.* (2014, present model) et Endo *et al.* (2002) couplé à la fraction de vide de Liu *et al.* (2013).

4.4.3 Perspectives

À ce jour, les développements présentés dans les deux précédentes parties ont été mis en commun afin de proposer un modèle phénoménologique de colmatage de filtres THE plans. Ce modèle, détaillé dans la thèse de Soleiman Bourrous (Bourrous,

2014), reproduit de manière satisfaisante les données disponibles dans la littérature. Le modèle proposé repose sur deux hypothèses principales ; le dépôt au sein du médium et dans les pores superficiels est considéré identique au gâteau de filtration formé à la surface du médium, qui est lui-même considéré homogène et de compacité α fixe. Les filtres étudiés sont donc assimilés à des milieux poreux, constitués de capillaires cylindriques de mêmes dimensions et géométrie. La compacité ainsi que la surface spécifique du milieu poreux équivalent sont fixées identiques à celles du médium réel. Deux modèles de perte de charge du gâteau de particules ont par ailleurs été employés. Le modèle présenté en partie 4.4.2.2 (Thomas *et al.*, 2014) est employé pour le cas de nanoparticules tandis que le modèle de Novick *et al.* (Novick *et al.*, 1992) est utilisé pour le cas de microparticules. Une validation expérimentale pour des particules microniques d'alumine et nanométriques de carbone a été réalisée et est présentée en figure 66, confirmant ainsi la fiabilité et la robustesse de ce modèle.

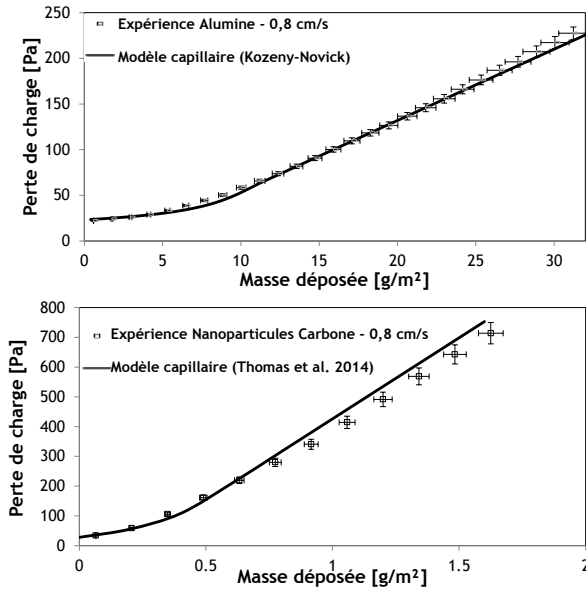


Figure 66. Validation du modèle de colmatage de filtre plan THE (Bourrous, 2014).

En guise de perspectives et plus particulièrement afin d'être pleinement prédictif, il reste donc à décrire le phénomène de réduction de surface utile de filtration des filtres THE plissés. Des travaux ont déjà été initiés par Soleiman Bourrous dans sa thèse et sont poursuivis dans le cadre d'une thèse débutée fin 2014 au sein de mon service. Ma contribution principale à ces développements consistera en l'obtention de résultats expérimentaux sur le phénomène de réduction de surface, en implémentant le système de dispersion aéraulique (voir partie 3.5.3) à un banc de

colmatage de mon service. À l'aide d'un tel dispositif expérimental, nous serons en mesure d'atteindre des masses déposées importantes à la surface des filtres et ce, pour ces aérosols dont les dimensions sont identiques à celles identifiées sur les installations BANCO ou DIVA. À ce jour, mis à part sur ces deux installations, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des niveaux de colmatage suffisants pour atteindre le régime de réduction de surface pour des suies dans des conditions expérimentales parfaitement maîtrisées.

Concernant la prédiction de la résistance aéraulique des dépôts de nanoparticules à la surface des filtres, le modèle développé en collaboration avec le LRGP (Thomas *et al.*, 2014) est une réelle avancée et a d'ores et déjà été intégré dans un modèle global de colmatage de filtre THE (Bourrous, 2014). Cependant, la porosité, une donnée fondamentale, reste encore à ce jour prédite par une approche purement empirique. Si nous avons démontré qu'elle pouvait être estimée à partir du nombre de Peclet des agrégats, une telle approche s'avère limitée par la morphologie des objets considérés dans la corrélation proposée par Thomas *et al.* (2014). En effet, il est à suspecter qu'une telle corrélation empirique, ayant été développée pour des agrégats de nanoparticules dont la dimension fractale est proche de 1,8, ne pourra être étendue à des agrégats de nanoparticules dont la morphologie s'avère, soit plus linéaire (D_f tendant vers 1), soit plus compacte (D_f supérieure à 2 et tendant vers 3). L'intégration de la morphologie dans un modèle décrivant la porosité des agrégats est une première étape qu'il reste à réaliser. À ce stade, une première ébauche a été proposée mais reste encore très simpliste et n'intègre pas l'influence du régime d'écoulement (transport diffusionnel ou balistique), ne donnant des résultats satisfaisants essentiellement que pour de faibles nombres de Peclet.

La dernière perspective de ce travail sur le colmatage porte sur l'influence des phénomènes d'adsorption/condensation sur la résistance aéraulique du système filtre/gâteau de particules. Expérimentalement, nous avons mis en évidence, lors des travaux de Mocho et Ouf (V. M. Mocho et Ouf, 2011) et, plus récemment, Ouf *et al.* (Ouf *et al.*, 2014), que les mécanismes d'adsorption et de condensation sur les particules ainsi que sur les médias filtrants pouvaient grandement impacter la perte de charge de ce système. À ce jour, ces conclusions sont encore à l'état de constat puisqu'elles ont été obtenues lors de campagnes expérimentales couplant plusieurs phénomènes. Il s'avère donc indispensable de mener à bien une étude spécifique sur l'influence de l'adsorption/condensation d'espèces gazeuses ou de vapeurs sur la perte de charge d'un filtre, tout comme Joubert *et al.* (Joubert *et al.*, 2010 ; Joubert, Laborde, Bouilloux, Chazelet et Thomas, 2011) ont pu le faire pour des aérosols d'alumine ou de NaCl. À mon sens, de tels mécanismes sont relativement complexes,

tout particulièrement si l'on cherche à intégrer l'ensemble des espèces condensables couramment rencontrées lors d'incendies mettant en jeu des combustibles réalistes à l'échelle d'installations industrielles confinées et faiblement ventilées. C'est pour cette raison que j'ai décidé de débiter l'étude de l'influence des interactions espèces sorbables/suies sur le colmatage des filtres THE en considérant, en première approche, uniquement la vapeur d'eau. L'objectif de tels développements est tout d'abord de fournir des données expérimentales fiables sur le colmatage de filtres THE par des suies représentatives d'incendie, et ce pour des conditions d'humidité relative, température et vitesse de filtration parfaitement maîtrisées. À ce jour, ce travail repose sur l'utilisation de l'installation CATFISH (Joubert *et al.*, 2010), dont un schéma de principe est présenté sur la figure 67. Des essais préliminaires, avant toute injection de suies représentatives d'incendie à l'aide du disperseur, présentée en partie 3.5.3, sont en cours de réalisation à l'aide du générateur miniCAST. La figure 67 présente les premiers résultats obtenus pour un point de fonctionnement de référence du miniCAST et pour lequel les suies produites présentent une très faible affinité avec l'eau. Pour les filtres plans, les colmatages réalisés à des humidités relatives de 5 % et 91 % ne mettent pas en évidence d'évolution significative de la perte de charge. Pour les filtres plissés, une faible augmentation de la perte de charge adimensionnée a été mise en évidence. En considérant le nombre limité d'expérimentations, il s'avère délicat de tirer des conclusions de tels résultats préliminaires. Les essais en cours de réalisation viendront donc alimenter cette discussion et permettront de plus de confronter le modèle de colmatage développé par Soleiman Bourrous. À l'issue de cette première étape, j'envisage de proposer un sujet de thèse afin de poursuivre ce travail préliminaire et qui sera alimenté par mes travaux sur les mécanismes de sorption de l'eau sur les suies (voir partie 4.6.4).

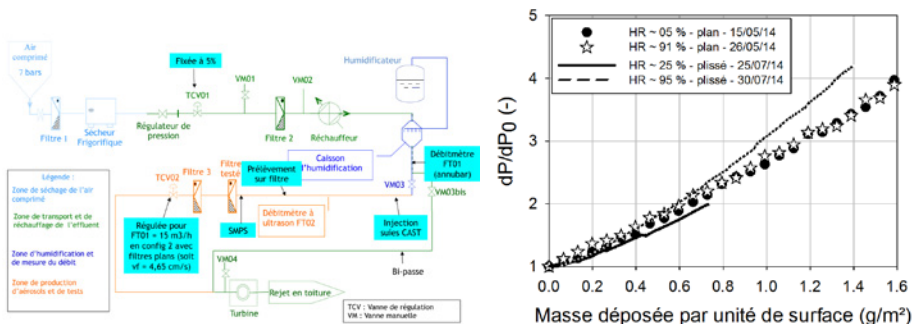


Figure 67. Synoptique de fonctionnement de l'installation CATFISH et premiers résultats expérimentaux de colmatage de filtres THE plissés sous humidité relative maîtrisée.

4.5 Charge électrique des agrégats

À ce jour, un grand nombre de mécanismes physiques régissant le comportement des suies ont été investigués, la diffusion (Binder *et al.*, 2006 ; Gmachowski, 2010 ; Sorensen, 2011), l'inertie (Barone, Lall, Zhu, Yu et Friedlander, 2006 ; Smekens *et al.*, 1999), ainsi que la thermophorèse (Brugière *et al.*, 2014 ; Mackowski, 2006; Rosner *et al.*, 1991 ; Suzuki *et al.*, 2009). Le principal manque de connaissances dans l'étude du transport des aérosols réside dans les mécanismes électrostatiques. En préambule à toute étude spécifique au transport des suies par une force de type électrostatique, je me suis intéressé à caractériser la loi de charge de ces particules et plus spécifiquement la charge unipolaire induite par effet couronne. De tels dispositifs sont couramment employés dans des granulomètres tels que l'ELPI ou le DMS 500. Les suies étudiées étaient similaires à celles caractérisées dans ma thèse (produites par des flammes de diffusion acétylène, de toluène ou de PMMA). La figure 68 présente l'évolution de la fonction de charge (produit de l'état de charge par la pénétration des particules dans le chargeur), en fonction du diamètre de mobilité électrique (Ouf et Sillon, 2009). Cette étude a ainsi mis en évidence que les agrégats présentaient un état de charge supérieur de 25 % à celui de particules sphériques/ cubiques de même diamètre de mobilité électrique.

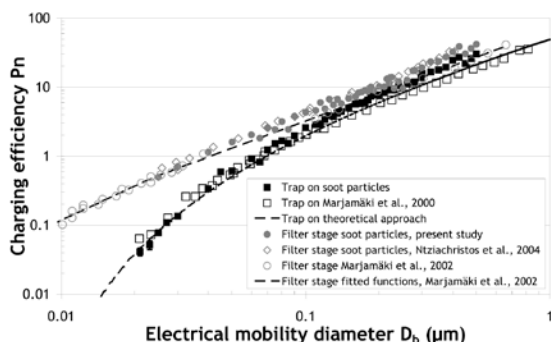


Figure 68. Évolution de l'efficacité de charge du chargeur à effet couronne de l'ELPI en fonction du diamètre de mobilité électrique pour différents aérosols (Ouf et Sillon, 2009).

Plus récemment, j'ai effectué des mesures similaires avec un chargeur à effet couronne développé par la société CMBUSTION. La source des suies était cette fois le générateur miniCAST et au-delà de l'influence de la morphologie des suies, je me suis intéressé à mettre en évidence l'influence de la fraction organique des suies sur leur état de charge. La figure 69 présente l'évolution du nombre moyen de charges portées par des particules en fonction de leur diamètre de mobilité électrique.

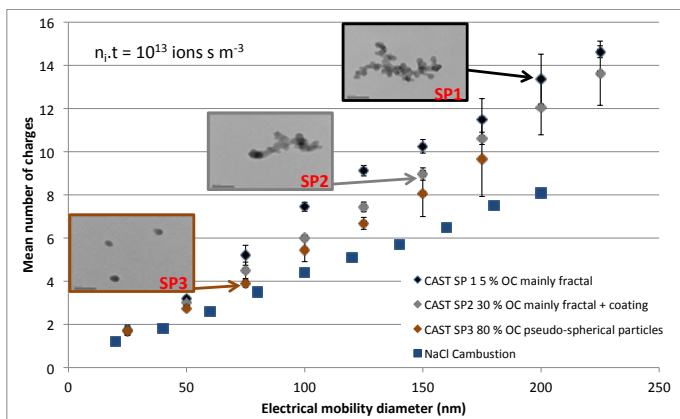


Figure 69. Évolution du nombre de charges moyen acquis par des particules de morphologies et de fractions organiques différentes par charge et par diffusion.

Tout comme pour le chargeur de l'ELPI, la morphologie fractale donne lieu à un état de charge significativement supérieur à celui de particules de morphologie simple. Par ailleurs, une augmentation de la fraction de composés organiques donne lieu à une diminution de l'état de charge des suies. La valeur présentée pour un taux de composés organiques de 80 % s'avère ainsi plus proche de celle reportée pour des particules cubiques de NaCl. On notera cependant que, dans ce cas, les suies présentent une structure morphologique de type sphéroïde bien moins complexe que celle des suies présentant une très faible teneur en composés organiques. Il serait donc intéressant de poursuivre ces investigations en étudiant plus spécifiquement l'influence des paramètres morphologiques, structuraux et chimiques sur l'état de charge des suies par des ions unipolaires en régime de diffusion ou de champ. Au-delà du transport des suies dans un champ électrique ou électrostatique, l'application de tels développements à des moyens métrologiques récents permettrait de prendre en compte ces paramètres dans leur réponse. J'ai ainsi participé à une campagne expérimentale de détermination des constantes spécifiques de calibration d'un dispositif récent de métrologie des aérosols et reposant sur la charge préalable des particules. Ce dispositif, dénommé *Pegasor Particle Sensor* (PPS), permet de déterminer la charge portée par des particules et, à l'aide d'une calibration spécifique au type d'aérosol, de déterminer en temps réel, avec une grande dynamique et dans des conditions représentatives d'un incendie, les concentrations en nombre et en masse des suies. Avant toute utilisation d'un tel système, une étape de calibration et de réflexion sur la fiabilité de la réponse d'un tel système s'avère indispensable. Nous avons donc comparé la réponse de ce système PPS à celle d'un compteur CPC et ce, pour des diamètres de mobilité électrique donnés (Ouf, Peillon et Salm, 2015 ; Yon, Bellivier *et al.*, 2015). Des aérosols de formes et de natures différentes (miniCAST

pour différentes richesses, suies d'origine aéronautique) ont été étudiés. Par ailleurs, la masse associée à chaque diamètre de mobilité électrique a été déterminée par analyse couplée DMA-CPMA-CPC (voir partie 3.3.3.1). La figure 70 présente donc l'évolution de l'efficacité de charge du PPS pour des suies d'origines diverses. Cette efficacité est calculée en divisant le courant mesuré par le PPS par la charge élémentaire e , le débit de prélèvement du PPS et la concentration en nombre mesurés par un CPC. Les données obtenues lors des campagnes MERMOSE pour des aérosols produits par une chambre de combustion aéronautique sont de plus reportées. On voit ici de nouveau une très forte dépendance du diamètre de mobilité des suies mais aussi de la fraction de composés organiques. L'interprétation de la réponse de tels dispositifs nécessite donc de plus amples investigations sur le mécanisme de charge unipolaire des suies, en premier lieu, la prise en compte de la morphologie fractale des suies sur leur état de charge, puis la prise en compte de la composition de ces particules (composition influencée entre autres par la fraction organique).

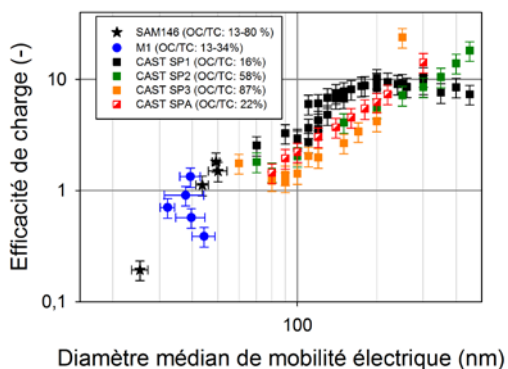


Figure 70. Évolution de l'efficacité de charge de suies d'origines diverses en fonction de leur diamètre de mobilité électrique.

4.6 Réactivité des aérosols émis lors d'un incendie

4.6.1 Ratio OC/TC

Lors de la caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie à grande échelle, j'ai mis en évidence la présence d'espèces condensées à la surface des suies. En première approche et en lien avec le développement d'un modèle empirique de colmatage, cette fraction a été déterminée par une approche simplifiée, consistant à réaliser des pesées avant et après évaporation de la phase fortement volatile à une température de 130 °C. Une telle approche, si elle s'avère simple, ne rend pas compte de la nature de cette phase condensée et intègre aussi bien la phase aqueuse que les éventuelles

phases organiques. Afin de pallier ce manque d'information, un analyseur thermo-optique (Sunset Lab.) a été mis en œuvre au sein de mon laboratoire. Ce dispositif a été proposé dans les années 90 (Birch et Cary, 1996) et permet de distinguer la fraction carbonée de type organique (volatile et absorbant peu la lumière) de celle de type élémentaire (non volatile et absorbant beaucoup la lumière). Ce dispositif est composé d'un four, où les échantillons prélevés sur des filtres en fibre de quartz sont chauffés afin de séparer les différents types de carbone (élémentaire EC et organique OC). Il est composé de trois blocs : le four principal qui chauffe l'échantillon, un bloc permettant de réguler le débit des différents gaz et le Methanator. Le schéma aéraulique de ce dispositif est présenté en figure 71. L'analyse s'effectue en deux étapes. Au cours d'une première montée en température (spécifique au protocole d'analyse IMPROVE employé), l'échantillon est soumis à un flux inerte d'hélium. Les composés carbonés organiques vont alors être désorbés thermiquement, convertis en CH_4 puis détectés à l'aide d'un analyseur FID (détecteur à ionisation de flamme). Au cours de la seconde étape, un mélange hélium-dioxygène est injecté dans le four contenant l'échantillon et une seconde rampe de montée en température est appliquée. J'ai validé au préalable le protocole de préparation des filtres et de stockage des échantillons (Kohler, 2012). L'évolution, au cours du temps de stockage (en air ambiant ou dans un dessiccateur placé dans un congélateur à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$), de la quantité de composés organiques carbonés contenue par un « punch » de $1,5\text{ cm}^2$ d'un filtre vierge est présentée sur la figure 71 (Kohler, 2012). Il apparaît ainsi qu'un filtre vierge non calciné et stocké sans précaution particulière voit sa masse de carbone organique augmenter au cours du temps, ce phénomène étant mitigé par l'utilisation du protocole d'inertage proposé qui a été systématiquement appliqué dans mes travaux.

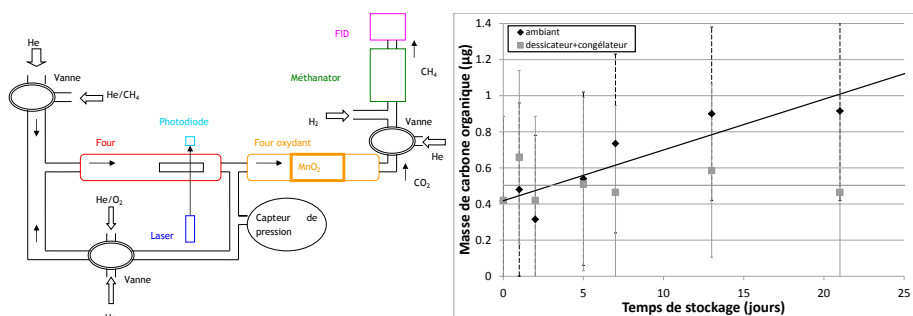


Figure 71. Schéma de fonctionnement de l'analyseur EC-OC Sunset Lab et évolution de la masse de OC d'un « punch » de filtre vierge selon le protocole de stockage.

À l'aide de ce protocole, j'ai donc mené un nombre important d'investigations, afin de caractériser le ratio OC/TC de suies d'origines diverses. La figure 72 présente

la corrélation empirique issue de notre étude expérimentale et d'une analyse de la bibliographie pour le ratio OC/TC (Ouf *et al.*, 2015). Il apparaît ainsi très clairement que ce ratio est sensible à la composition du combustible. Ainsi, un effet de seuil a été identifié pour un ratio C:H proche de 1, la fraction organique augmentant de manière drastique au-delà de cette valeur seuil et pouvant atteindre une contribution de plus de 80 %.

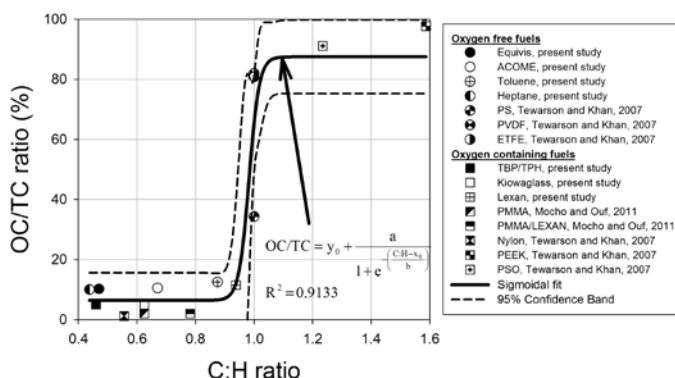


Figure 72. Ratio OC/TC en fonction du ratio C:H du combustible (Ouf *et al.*, 2015).

Afin de souligner l'importance d'une caractérisation fiable de ce rapport, qui pourrait paraître très macroscopique et difficile à intégrer dans des modèles décrivant le comportement physico-chimique des suies, je vais illustrer ci-dessous l'impact de cette fraction sur le comportement physico-chimique des suies.

En premier lieu, je me suis intéressé à l'évolution de la masse volumique du matériau constitutif des particules de suies comportant des taux de composés organiques variables. Ce travail, réalisé par analyse DMA-CPMA-CPC (voir partie 3.3.3.1) a donné lieu à un modèle semi-empirique permettant de déterminer, en plus de la dimension fractale, la masse volumique constitutive des suies. Les données obtenues par cette approche sont présentées dans la figure 73. Je présente par ailleurs sur cette figure les valeurs de masse volumique obtenue par une méthode normalisée (Ouf *et al.*, 2008 ; il est à noter que l'analyse OC/TC n'a jamais été publiée pour les trois échantillons acétylène, toluène et PMMA). On voit ici assez clairement l'influence de cette fraction organique sur la valeur intrinsèque de la masse volumique des suies, en particulier lorsque l'on compare la valeur de masse volumique obtenue pour les suies de PMMA traitées à une température de 240 °C, qui s'avère significativement supérieure à celle des suies brutes de PMMA. Un travail sera réalisé prochainement afin de souligner l'importance de cette fraction organique sur la masse volumique

d'échantillons identiques. Des mesures, en amont et en aval d'un thermodenuder, seront ainsi menées, afin d'extraire cette phase organique et de déterminer la masse volumique de la phase élémentaire. Un travail similaire sera réalisé dans le cadre de la thèse de Guillaume Lefèvre, encadrée par Jérôme Yon et portant sur l'impact d'une gangue organique sur les propriétés physico-chimiques des suies. Une telle influence laisse donc supposer un recouvrement important de la surface des suies et une modification significative de leur morphologie mais aussi de leur propriété de surface. Ce résultat vient de plus confirmer les observations réalisées pour l'état de charge électrique de suies présentant des ratios OC/TC variables (voir partie 4.5).

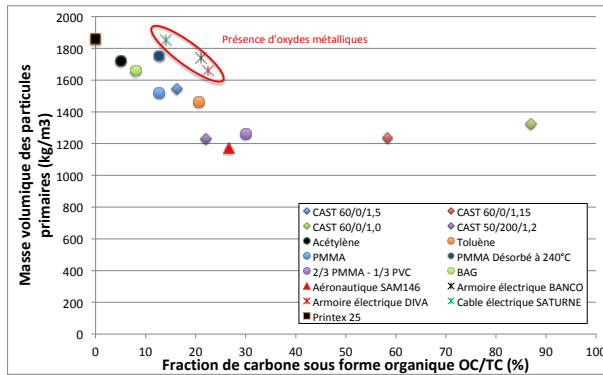


Figure 73. Évolution de la masse volumique des particules primaires en fonction du ratio OC/TC.

Une analyse similaire a été réalisée par le CORIA en termes de propriétés optiques. Des mesures d'extinction spectrales, à l'aide d'un turbidimètre ont été conduites dans le cadre de la thèse d'Alexandre Bescond et devraient permettre de développer un modèle, reposant sur une loi de mélange, afin de déterminer les propriétés physiques des suies.

Le ratio OC/TC, même s'il reste très macroscopique, s'avère donc néanmoins pertinent pour décrire l'influence d'une phase organique sur les propriétés des suies. Bien évidemment, si l'on souhaite appréhender plus finement les propriétés optiques, électriques, thermiques ou encore aérauliques, une analyse plus détaillée de la nature de cette fraction OC s'avère indispensable. Ce travail a déjà été initié dans le cadre du projet MERMOSE, en collaboration avec le laboratoire PhLaM de Lille. La figure 74 (Irimea *et al.*, 2014) souligne le bon accord existant entre la quantité de HAP déterminée par analyse TOF-SIMS (*Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry*) et le ratio OC/TC. Une telle analyse nous permettra ainsi d'identifier la nature des

HAP mis en jeu dans la fraction OC/TC et de mieux appréhender les fonctionnalités chimiques correspondantes.

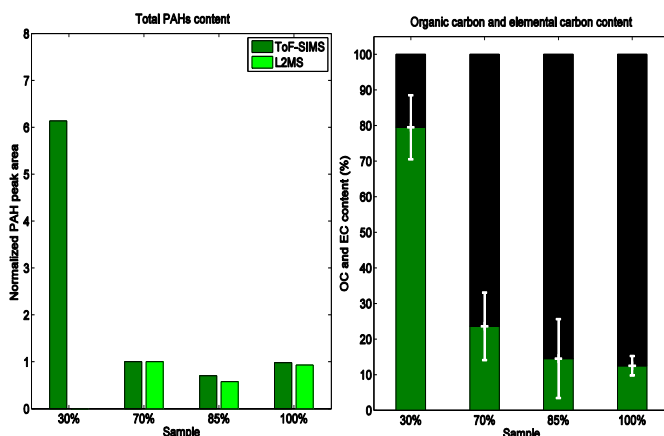


Figure 74. Évolution de la quantité de HAP et du ratio OC/TC en fonction du régime d'un moteur aéronautique SAM146 (Iremea et al., 2014).

Les perspectives de développements sur la notion de ratio OC/TC et sur l'influence de cette phase sur les propriétés des suies sont nombreuses :

- identification de la contribution directe sur la masse volumique des particules primaires : réalisation d'une expérimentation DMA-CPMA-CPC avec un thermodenuder en amont ;
- investigation sur l'état de charge des suies avant et après thermodésorption ;
- couplage d'un analyseur thermogravimétrique avec un spectromètre de masse ou un analyseur FTIR, afin de déterminer la nature des différentes fractions OC ;
- identification de la contribution de la phase OC sur le comportement thermophorétique des suies. Afin de poursuivre les travaux de thèse d'Édouard Brugière (voir partie 4.3), je suis en contact avec un doctorant de l'ESTACA, dont la thèse porte sur la thermophorèse des suies. À travers cet échange, j'espère pouvoir déterminer l'influence de la fraction organique sur la vitesse de thermophorèse des suies. Il est ainsi à suspecter que la formation d'une gangue autour des suies modifiera la conductivité thermique de l'agrégat et aura une influence non négligeable sur cette vitesse de thermophorèse ;
- influence du ratio OC/TC sur la quantité d'eau sorbée sur les suies (voir partie 4.6.4) ;
- développement d'une méthode *in situ* de détermination du ratio OC/TC. À ce jour, la méthode de référence repose sur des prélèvements séquentiels sur filtres

et il me semble opportun de développer un dispositif simple apportant une information en temps réel sur le ratio OC/TC. Un tel outil pourrait être très utile pour des expérimentations à grande échelle où les conditions d'incendie évoluent très fortement ou bien encore lors de campagnes expérimentales sur des chambres de combustion aéronautiques. Sur ce point, le dispositif LOAC (Renard *et al.*, 2015) représente à mon sens un moyen simple pour atteindre cet objectif. Ce dispositif mesure la diffusion de la lumière à deux angles par un aérosol. La comparaison des intensités diffusées à ces deux angles permet de déterminer un indice de spéciation et ce, pour plusieurs classes granulométriques. À mon sens, un tel dispositif ne permet pas de déterminer une information en nombre et en taille pour des objets aussi complexes que des suies, une calibration préalable devrait néanmoins permettre de corréliser l'indice de spéciation à la fraction OC/TC. Des expérimentations préliminaires avec un LOAC et le générateur miniCAST ont déjà été menées sur une plage de ratio OC/TC allant de 5 % à 80 %. L'évolution de l'indice de spéciation en fonction de la granulométrie donnée par le LOAC est présentée sur la figure 75a. On voit ainsi que cet indice de spéciation est sensible au ratio OC/TC et ce, tout particulièrement pour les classes granulométriques de diamètre inférieur à 1 μm . La figure 75b représente l'évolution de l'indice de spéciation en fonction du ratio OC/TC pour quatre classes granulométriques. Pour la classe 0,7 μm , l'indice de spéciation s'avère corrélé au ratio OC/TC. Il serait ainsi intéressant de poursuivre une telle analyse sur des sources très diverses et présentant des ratio OC/TC et des granulométries très différentes.

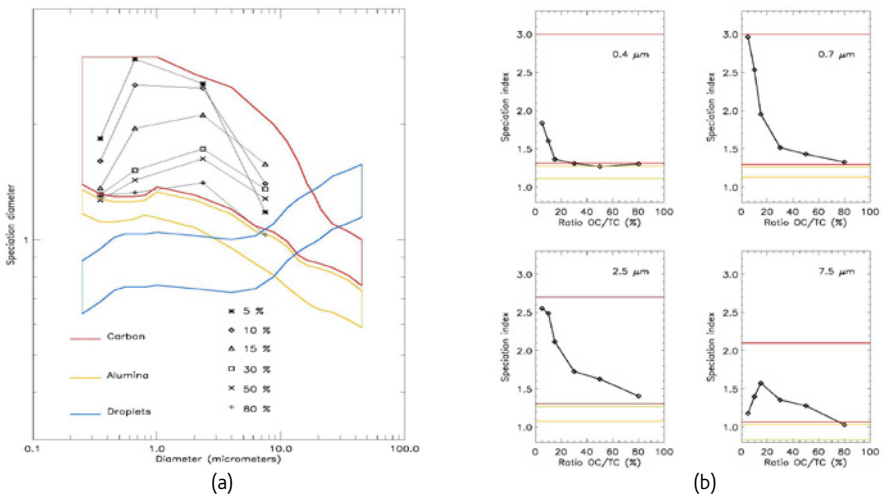


Figure 75. Évolution de l'indice de spéciation en fonction du diamètre déterminé par le LOAC (a) et évolution de l'indice de spéciation en fonction du ratio OC/TC pour quatre classes granulométriques du LOAC (b).

4.6.2 Caractérisation de la composition de surface des suies

Comme je viens de le démontrer, la notion de ratio OC/TC, même si elle reste très macroscopique, s'avère bien corrélée au comportement physique des suies. Il convient cependant de garder à l'esprit qu'une telle méthode apporte des informations sur la composition d'ensemble de la matrice carbonée. Si l'on souhaite investiguer la réactivité de telles particules avec des phases gazeuses ou vapeurs, il s'avère nécessaire de disposer d'informations spécifiques sur la surface des suies. Sur ce point, des travaux pionniers ont été menés sur l'identification par spectroscopie d'électron (XPS : *X-ray Photoelectron Spectroscopy* ou encore NEXAFS : *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) des fonctionnalités chimiques attachées à la surface des suies et ont permis une meilleure compréhension de leur hygroscopicité (Vander Wal, Bryg et Hays, 2011), leur vieillissement dans l'atmosphère (Braun, 2005) ou leur oxydation (Seong et Boehman, 2012). Le principal intérêt de ces techniques est de permettre l'analyse chimique de la couche superficielle (moins de 5 nm) des particules et ainsi de mettre en évidence les fonctions chimiques réellement présentes à la surface du matériau étudié. Néanmoins, dans l'ensemble de ces travaux, les analyses ont été menées sur des particules déposées sur des substrats et, même si l'analyse par spectroscopie à haute résolution de photoélectrons X est un outil puissant, la réactivité de telles particules ne peut être pleinement étudiée que sur des nanoparticules libres en phase aérosol et sans aucune interaction avec des substrats. Plus récemment, les travaux pionniers de Wilson *et al.* (Wilson *et al.*, 2007) et Mysak *et al.* (Mysak, Starr, Wilson et Bluhm, 2010) ont ouvert la voie à l'étude en vol de particules par de tels outils (Ravagnan *et al.*, 2011 ; Sublemontier *et al.*, 2014). L'objectif principal du travail que j'ai réalisé a été de démontrer la faisabilité de l'analyse par spectroscopie des électrons appliquée au cas d'agrégats de nanoparticules carbonées en phase aérosol.

L'analyse NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*, aussi nommée XANES), est une technique de spectroscopie par absorption. La principale particularité de cette technique est qu'elle se situe dans une région de 50 eV du spectre d'absorption X autour du seuil d'absorption. Dans ce cas, on analyse la transition électronique entre un niveau de cœur et des niveaux non occupés. La désexcitation des électrons pourra alors s'opérer selon deux processus, l'un par fluorescence avec émission de photons ($h\nu$), le second par émission d'électron Auger (E_e). Ces deux modes de désexcitation distincts impliquent deux gammes de profondeur d'analyse ; ainsi, la fluorescence couvrira des profondeurs de l'ordre de la centaine de nanomètres, tandis que la détection des électrons permettra une analyse de l'ordre de la dizaine

de nanomètres. L'analyse NEXAFS permet alors de déterminer l'état d'oxydation et l'environnement chimique d'un élément.

L'analyse XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) trouve ses origines dans les travaux de Kai Siegbahn dans les années 1950, les premiers dispositifs commerciaux quant à eux ayant vu le jour au début des années 1970. Le principe de cette technique réside dans l'interaction de photons X avec la matière composant l'échantillon. Lors de cette interaction, l'énergie apportée par les photons X, pour peu qu'elle soit suffisante, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'interaction qui les maintient sur leurs orbitales, quittant alors l'atome avec une énergie cinétique spécifique de l'élément en question. Au sein de la matière, les électrons parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, les électrons qui atteignent la surface sont extraits du matériau et passent dans le vide. Le bilan énergétique est :

$$h.\nu = E_L + E_C + W$$

- $h.\nu$ est l'énergie du photon incident ;
- E_L est l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau ;
- E_C est l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté ;
- W est l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matière/vide (travail de sortie) ;
- h est la constante de Planck et ν est la fréquence de l'onde.

En connaissant au préalable le travail de sortie W et l'énergie des photons incidents, cette relation permet de calculer les énergies de liaison, énergies caractéristiques à la fois de l'élément mais aussi de son environnement chimique et de son état d'oxydation et ce, à travers l'identification et l'analyse du *chemical shift* (déplacement de l'énergie de liaison spécifique à l'élément dû à son environnement). De par son principe, la profondeur sondée par analyse XPS dépend de l'énergie du photon incident ainsi que de la nature du matériau.

Le dispositif expérimental mis en œuvre est présenté sur la figure 76. Il se compose d'une zone de génération de particules (Jing miniCAST 5201), d'une zone de focalisation aérodynamique et d'injection, d'une zone d'interaction nanoparticules/ rayonnement synchrotron et de détection des électrons (XPS : VG-SCIENTA R4000, NEXAFS : *Total Electron Yield Detector*), et d'une zone de monitoring de la concentration en particules (microbalance à quartz et *Faraday Cup* relié à

un électromètre). Ces expérimentations ont été réalisées sur la ligne PLEIADES du Synchrotron SOLEIL⁷. Cinq points de fonctionnement du miniCAST ont été investigués, chacun présentant des fractions de composés organiques différentes (de 8 % à 80 %). Afin d'interagir avec le rayonnement synchrotron, les nanoparticules de suies en suspension doivent être introduites dans une enceinte sous vide (10^{-8} mbar), sous forme de jet. Plus ce jet est focalisé, plus la densité de nanoparticules présentes dans la zone d'interaction (quelques centaines de microns de diamètre) est élevée et, par conséquent, plus l'interaction rayons X/nanoparticules est optimale. Dans ce but, un système de lentilles aérodynamiques a été utilisé pour introduire les nanoparticules. Il se compose d'une succession d'orifices de diamètres différents, qui créent une série de contractions et d'expansions de l'écoulement, conduisant à la séparation des particules vis-à-vis du gaz porteur, de par leur inertie, et permettant ainsi d'obtenir un faisceau fortement collimaté. La géométrie de la lentille aérodynamique utilisée sur la ligne PLEIADES est inspirée des travaux de Jayne et Zhang (Jayne *et al.*, 2000 ; X. Zhang *et al.*, 2004) et sa géométrie est détaillée dans Lindblad *et al.* (Lindblad, Söderström, Nicolas, Robert et Miron, 2013). À la sortie de la lentille aérodynamique est placé un « écorcheur », dont la géométrie a été optimisée pour les suies, lors du projet ALF réalisé dans le cadre du triangle de la physique et en collaboration avec le CEA, SOLEIL et le CORIA (Barreda *et al.*, 2015). L'alignement du système faisceau de nanoparticules/lentille aérodynamique/écorcheur/faisceau synchrotron est au préalable réalisé avec une suspension colloïdale de nanoparticules d'oxyde de silicium (SiO_2), sous forme de suspension colloïdale, aérosolisées à l'aide d'un nébuliseur (TSI 3076).

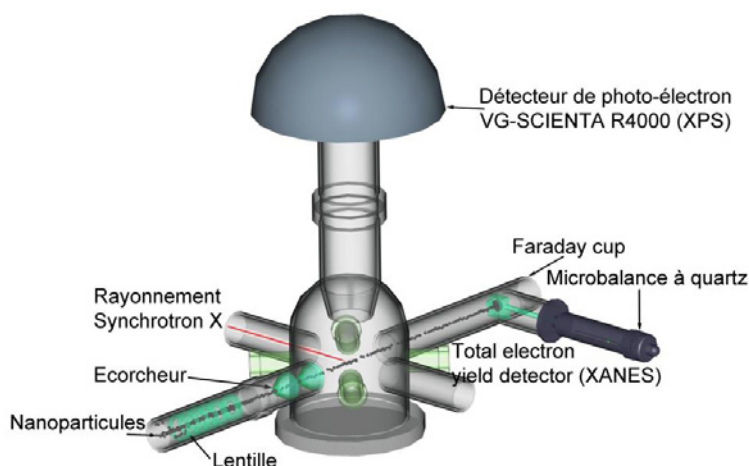


Figure 76. Schéma de principe du dispositif expérimental de caractérisation de suies en phase aérosol par spectroscopie d'électrons.

7 <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/PLEIADES>

Le principal résultat de cette étude exploratoire est la démonstration de faisabilité de l'analyse XPS et NEXAFS sur des agrégats de nanoparticules carbonées libres et fraîchement émises. Si, pour le NEXAFS, cette démonstration a déjà été réalisée récemment par Ravagnan *et al.* (2011) pour des nanoparticules carbonées produites par plasma, la présente étude est la première, à notre connaissance, à présenter des spectres NEXAFS et XPS pour des particules carbonées libres et réellement issues d'un procédé de combustion. La figure 77 présente les spectres NEXAFS obtenus pour cinq ratios OC/TC. Au-delà de la démonstration de faisabilité, les spectres NEXAFS obtenus pour différentes conditions opératoires du générateur CAST sont prometteurs. Un point particulièrement intéressant est la dérive vers les plus faibles énergies de la région C=C lorsque le ratio OC/TC augmente, associé à une diminution notable de l'intensité au-delà de 292 eV. Si l'on compare ces spectres à celui du graphite, la contribution graphitique des nanoparticules diminue au profit du carbone aliphatique de la phase organique OC, incluant des liaisons CC doubles et triples. Pour chaque échantillon, une contribution significative de résonances C=O (autour de 287,5-288,5 eV) est clairement visible.

Pour l'analyse XPS, l'énergie des photons incidents a été fixée à 350 eV et la figure 78 présente les spectres XPS obtenus au seuil du carbone pour trois fractions organiques OC/TC (5, 30 et 80 %). Lorsque la fraction de composés organiques augmente, le pic de photoémission se décale progressivement vers les plus faibles énergies. Mis à part ce décalage en énergie, la présence de fonctions organiques n'est que peu visible sur ces spectres XPS. L'analyse de ces résultats, particulièrement complexe, est encore en cours. Plus spécifiquement, des analyses NEXAFS et XPS ont été réalisées sur les mêmes échantillons déposés sur des substrats (ces dépôts ont été réalisés par mes soins). L'analyse a été menée sur le synchrotron *Canadian Light Source* de Saskatoon (Canada) par Philippe Parent, Carine Laffon et Daniel Ferry du CINAM (Ferry *et al.*, 2015) et la comparaison avec nos résultats expérimentaux devrait permettre de publier prochainement ces données (Ouf *et al.*, 2013).

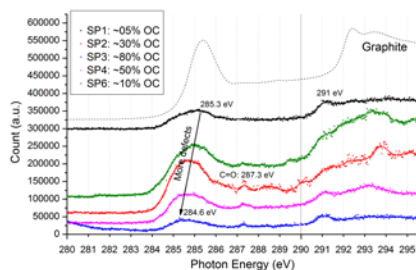


Figure 77. Évolution des spectres NEXAFS en fonction du ratio OC/TC.

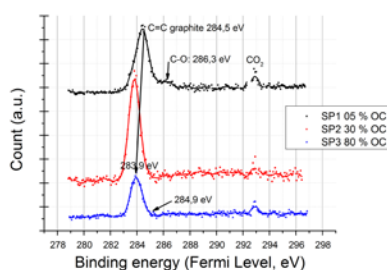


Figure 78. Spectres XPS obtenus pour trois ratios OC/TC.

Une telle méthode de caractérisation *in situ* et en vol de la composition de surface des suies pourrait donc être appliquée à de nombreuses études sur la réactivité des suies. En premier lieu, l'étude de l'oxydation des suies pour des temps de résidence et des conditions représentatives d'un incendie pourrait être menée à l'aide d'un four tubulaire. Un tel travail a été récemment réalisé pour des nanoparticules de silicium dans le cadre d'un projet commun avec l'université de Rennes et le CEA. L'objectif de ce projet était d'investiguer la dynamique d'oxydation de telles nanoparticules au sein de diverses atmosphères et pour des températures différentes. Les résultats sont en cours d'analyse mais devraient permettre de mieux décrire ces mécanismes, démontrant ici la faisabilité d'un tel couplage entre un conditionnement préalable des nanoparticules et leur analyse consécutive par spectroscopie des électrons. Un tel travail sera ainsi à réaliser pour le cas des suies produites tout d'abord par le miniCAST puis pour des suies représentatives d'un incendie. En parallèle de cette poursuite, l'étude de l'adsorption de molécules d'eau à la surface des suies pourrait de même être réalisée en conditionnant les suies dans une atmosphère à humidité contrôlée. Au-delà du développement métrologique, ma participation à des projets utilisant les méthodes de spectroscopie des électrons m'a permis d'appréhender ces techniques parfois complexes mais apportant des informations particulièrement pertinentes sur l'environnement chimique des atomes à la surface des suies. Une analyse systématique par XPS sera donc réalisée, en partenariat avec le CINaM de Marseille, dans le cadre des travaux que je vais réaliser sur la sorption de l'eau sur les suies, afin d'identifier les fonctionnalités chimiques pouvant favoriser ce mécanisme (voir partie 4.6.4).

4.6.3 Oxydation des suies

Comme présenté dans la partie 3.4.2, lors d'incendies à grande échelle, les temps de résidence ainsi que les niveaux de température peuvent donner lieu à un mécanisme d'oxydation des suies. Une fois encore, la littérature s'avère bien documentée sur la thématique de l'oxydation des suies issues de brûleurs de laboratoire ou de particules issues de procédés de combustion interne. Cette littérature est néanmoins beaucoup plus limitée pour le cas des aérosols émis lors d'incendies. Plus encore, de nombreux travaux ont et sont encore généralement réalisés dans des conditions à l'équilibre (au sein de dispositifs de type analyseur thermogravimétrique) et généralement pour des atmosphères et des temps de résidence qui ne sont pas toujours représentatifs de ceux rencontrés dans des flammes de diffusion à grande échelle ou dans des foyers confinés et faiblement ventilés. Il me semble donc tout à fait opportun d'investiguer ce mécanisme afin de souligner son importance en termes de modification de la concentration massique de suies en sortie du foyer incendie

mais aussi en termes de modification des paramètres physico-chimiques, dimensionnels et morphologiques des suies pouvant impacter directement les mécanismes de transport de ces particules. À ce stade, j'ai débuté ce travail par des analyses thermogravimétriques (*ATG Setsys Evolution Setaram*) sur des suies réalistes d'un incendie récupérées à la suite d'expérimentations à échelle analytique (PMMA, PMMA-PVC, CAST) et à grande échelle (BAG, câbles, PICSEL-V1). Ce dispositif ATG nous permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme en température (10 °C/min de 30 °C à 1 200 °C sous un flux d'azote ou un mélange azote/oxygène à un débit de 150 mL/min). Les caractéristiques des échantillons investigués sont présentées dans le tableau 7. La fraction organique est déterminée par analyse EC/OC, la fraction volatile, quant à elle, par analyse ATG sous azote à une température de 800 °C.

Les résultats obtenus pour les échantillons PICSEL-V1 (armoire électrique) et CÂBLES (câbles électriques) sont particulièrement complexes en termes de cinétique. Il apparaît ainsi, à l'inverse des autres échantillons, que plusieurs types de particules s'oxydent dans des gammes différentes de température. À ce stade de l'analyse, je ne présenterai donc pas les résultats obtenus pour ces deux échantillons.

La cinétique d'oxydation de ces échantillons est caractérisée par deux paramètres :

- le *conversion factor* est défini par : $C = (m_i - m_T) / (m_i - m_R)$ avec m_i la masse initiale de suie (mg) ; m_T la masse restante à la température T et m_R la masse de résidu restante à l'issue de l'analyse ATG ;
- le *conversion rate* est la dérivée du *conversion factor* en fonction du temps.

Pour chaque configuration (nature du combustible et concentration en oxygène différentes), j'ai déterminé la température pour laquelle le *conversion factor* et le *conversion rate* étaient respectivement égal à 1 (oxydation totale des suies) et maximal. La figure 79 présente l'évolution de ces deux températures en fonction de la concentration en oxygène pour l'ensemble des échantillons. Il apparaît clairement que ces deux températures sont sensibles à la concentration en oxygène et à la nature du combustible. Assez logiquement, plus la concentration en oxygène est élevée et plus ces deux températures sont faibles.

Tableau 7. Caractéristiques physico-chimiques des échantillons considérés pour l'étude de l'oxydation et de la sorption de l'eau.

Échelle	Échantillon	D _p (nm)	BET (m ² /g)	ρ _p (kg/m ³)	μstructure	Morpho	Composition élémentaire	Fraction volatile (%)	Plage T (°C)	E _a (kJ/mol)	A (Pa ⁻¹ .min ⁻¹)
DIVA	PICSEL V1 (armoie électrique)	222	144	1660	Hétérogène	Compacte	C, O, Cl, Zn, Br, Pb Traces : P, Sb	53,7 (0,5)	-	-	-
	CÂBLES (halogénés et non halogénés)	68	-	1850		Fractale Compacte	C, O, Cl, Rh, Pb, Na, Fe	56,3	-	-	-
SATURNE	BAG	25–50	44	1660	Graphitique	Fractale	C, N, O, Fe, Cu, Si, S Traces : F, Na, Mg, P, Cl, K, Ca, V, Ti, Cr	7,9 (0,3)	450-630	87,6 (11,9)	0,70 (1,06)
BANCO	PMMA	40–51	-	1520	Graphitique	Fractale	C, O	9,0 (0,2)	480-600	113,5 (4,3)	16,1 (11,3)
	PMMA – PVC	59–77	57	1260				16,5 (1,0)	400-550	68,5 (14,1)	0,46 (0,77)
-	PRINTEX 25	25–56	-	1860	Amorphe	Fractale	C	0,4 (0,1)	550-660	105,3 (26,9)	26,8 (48,7)
	CAST	20	-	1760	Graphitique			14,0 (0,6)	450-570	83,6 (13,1)	1,02 (1,96)

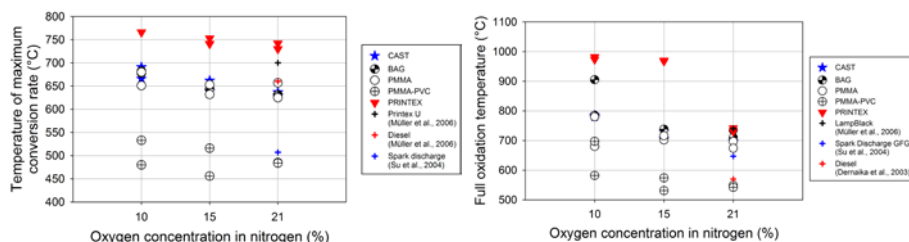


Figure 79. Évolution des températures de conversion maximale et d'oxydation totale en fonction de la concentration en oxygène.

Les constantes cinétiques d'oxydation des suies sont déterminées en représentant celle-ci par une équation de type Arrhénius :

$$-\frac{dm}{dt} = k_c m_i p_{O_2}^n \quad \text{avec} \quad k_c = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Dans de nombreux travaux, la réaction est généralement considérée d'ordre 1 ($n = 1$), dans l'état actuel de mes réflexions, je n'ai pas encore exploré cet élément et me limite donc dans ce document à reprendre cette hypothèse. Le facteur pré-exponentiel A et l'énergie d'activation E_a sont par ailleurs déterminés en traçant la relation suivante :

$$\ln(-dm/m_i / dt) = f(1/T)$$

La figure 80 présente l'évolution des constantes cinétiques A et E_a en fonction de la concentration en oxygène et de la nature du combustible. L'influence de la concentration en oxygène ne s'avère pas significative, à l'inverse la nature du combustible joue un rôle non négligeable.

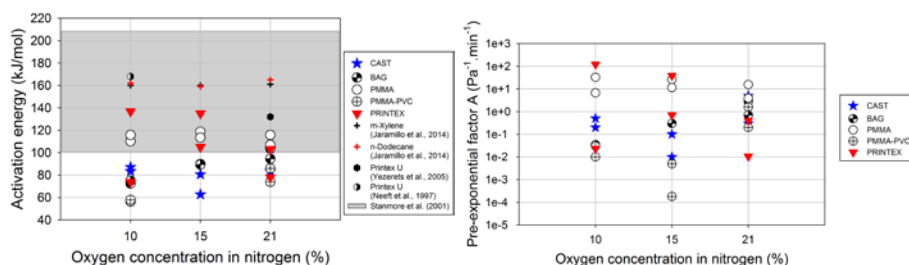


Figure 80. Énergie d'activation et préfacteur exponentiel en fonction de la concentration en oxygène.

Les valeurs moyennes déterminées pour l'ensemble des concentrations en oxygène sont présentées dans le tableau 7. Si le facteur pré-exponentiel est associé à une très grande incertitude, l'énergie d'activation s'avère moins fluctuante. Afin d'affiner la détermination du préfacteur exponentiel, particulièrement sensible à la plage de température considérée pour le lissage, je propose sur la figure 81 l'évolution de ce préfacteur en fonction de l'énergie d'activation. Sont de plus représentées les données issues de la littérature (Choi et Seong, 2015 ; Jaramillo *et al.*, 2014 ; Jaramillo, Gaddam, Vander Wal et Lighty, 2015 ; Neeft, 1997) ainsi qu'un lissage empirique permettant de déterminer directement la valeur de A à partir de l'énergie d'activation E_a .

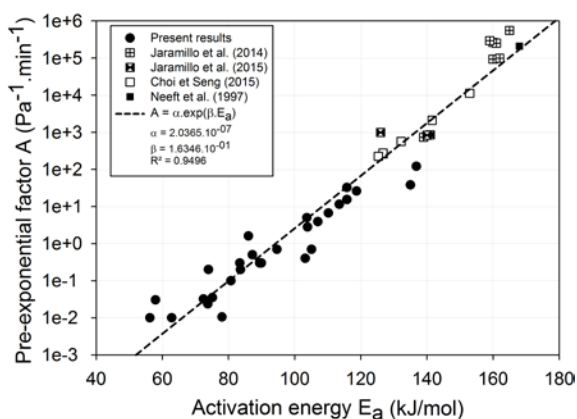


Figure 81. Évolution du préfacteur exponentiel en fonction de l'énergie d'activation.

À ce stade, ces travaux sont encore en développement, ils permettent cependant de dresser ci-dessous la liste des conclusions et des perspectives à court terme qu'il s'avère nécessaire de considérer, afin d'apporter une plus grande compréhension du mécanisme d'oxydation des suies émises lors d'incendies :

- les températures de maximum de conversion et d'oxydation complète sont sensibles à la concentration en oxygène et à la nature du combustible, elles s'avèrent en accord avec les données disponibles dans la littérature ;
- l'énergie d'activation et le préfacteur exponentiel sont peu sensibles à la concentration en oxygène, ces constantes cinétiques semblent donc inhérentes à la nature des suies ;
- le préfacteur exponentiel présente, pour un même échantillon et une même concentration en oxygène, une grande disparité. Afin de réduire l'incertitude sur ce paramètre, la corrélation présentée en figure 81 pourrait s'avérer d'une grande utilité ;

- les constantes cinétiques sont significativement plus faibles que celles reportées dans la littérature pour des suies produites par des moteurs diesel ou pour des flammes d'hydrocarbures relativement simples. Une analyse plus détaillée de la microstructure par microscopie électronique à haute résolution et de l'état d'oxydation du carbone à la surface par XPS (Jaramillo *et al.*, 2014) devrait permettre d'apporter des éléments supplémentaires de discussion. La quantité de composés volatils est de plus un paramètre qu'il conviendra d'intégrer dans cette discussion. À titre d'exemple, la figure 82 présente l'influence significative de ce paramètre sur l'énergie d'activation E_a .

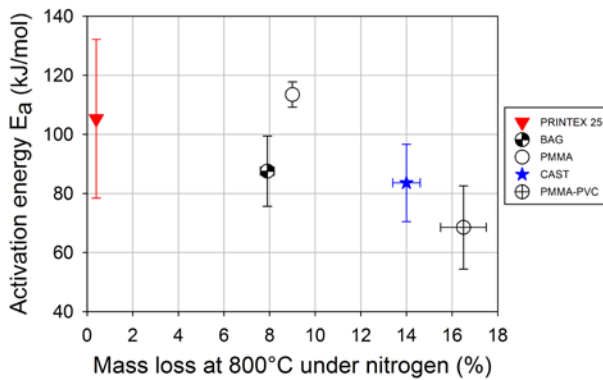


Figure 82. Évolution de l'énergie d'activation en fonction de la fraction volatile.

De tels développements devraient donc me permettre de proposer des outils de prédiction de l'évolution de la concentration massique en suies lors d'incendies à grande échelle et pour lesquels la concentration en oxygène et la température du foyer évoluent fortement. Au-delà de cette évolution en termes de quantité, il s'avère indispensable, si l'on souhaite appréhender les mécanismes de colmatage des filtres THE lors d'un incendie, d'investiguer l'influence de ce même mécanisme d'oxydation sur la morphologie et la granulométrie des suies. Il serait plus intéressant d'étudier l'influence inverse de la taille et de la morphologie des suies sur leur oxydation.

En parallèle à cette approche macroscopique et à l'équilibre, j'ai débuté en 2015 des travaux visant à étudier l'évolution morphologique et dimensionnelle des suies lors de leur oxydation. Pour ce faire, une expérimentation sur le synchrotron SOLEIL a été réalisée en juin 2015. L'objectif de cette campagne de mesures était d'étudier l'évolution de la morphologie, de la taille ainsi que de la fraction volumique de suies, produites au préalable par le miniCAST, puis injectées au sein d'une flamme de prémélange ne produisant pas de suies. Un brûleur McKenna a ainsi été utilisé pour

réaliser une telle injection (voir figure 83) et l'évolution des paramètres morphologiques et de la fraction volumique des suies a été investiguée par SAXS (voir 3.3.3.2).

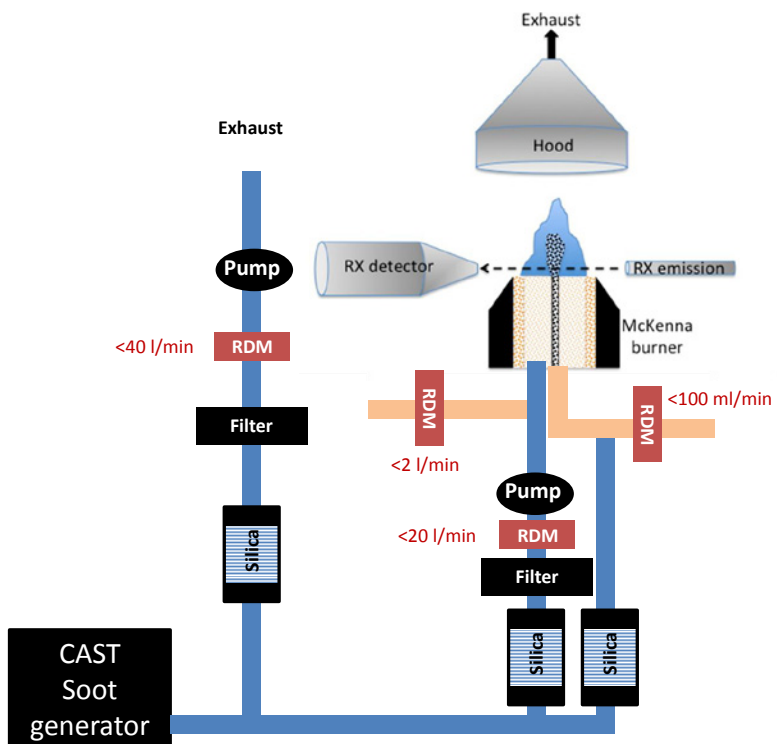


Figure 83. Schéma décrivant le dispositif expérimental permettant d'étudier l'évolution des suies dans une flamme de prémélange de type McKenna à l'aide du rayonnement synchrotron.

4.6.4 Sorption de l'eau sur les suies d'incendie

Le second mécanisme à étudier afin d'investiguer l'évolution des aérosols dans des conditions réelles d'incendie est l'interaction de la vapeur d'eau avec les particules. Avant tout développement, il s'avère utile de définir le comportement de particules vis-à-vis de l'eau à travers des isothermes caractéristiques d'adsorption de la vapeur d'eau. La figure 84 permet de répartir le comportement des aérosols carbonés selon trois classes : hygroscopique, hydrophile, hydrophobe ; les deux dernières étant, selon Popovicheva *et al.* (Popovicheva *et al.*, 2008), caractéristiques de particules non hygroscopiques.

La première classe, hygroscopique, implique la formation, dès les plus faibles humidités relatives, d'un film d'eau sur ces particules de par la présence à leur surface de composés solubles et présentant une forte affinité avec l'eau. Les particules émises par des moteurs aéronautiques sont généralement hygroscopiques (voir figure 85, TC1 kerosene soot) car présentant une teneur en soufre non négligeable. On peut s'interroger sur le caractère hygroscopique des particules produites lors des incendies car rappelons que, lors d'essais réalisés à l'échelle analytique sur BANCO, les particules échantillonnées ne présentaient pas de phase adsorbée aisément identifiable. À l'inverse, lors d'expérimentations mettant en jeu ces mêmes combustibles à grande échelle sur DIVA, les particules échantillonnées présentaient des phases adsorbées ou condensées tout à fait caractéristiques. Il est ainsi plus que probable que la formation du film d'eau sur les particules en question ne puisse se réaliser que pour des humidités relatives plutôt élevées ou uniquement après que les particules en question aient été transportées dans le local incendie et, par la même occasion, que leur composition de surface ait eu le temps d'être modifiée.

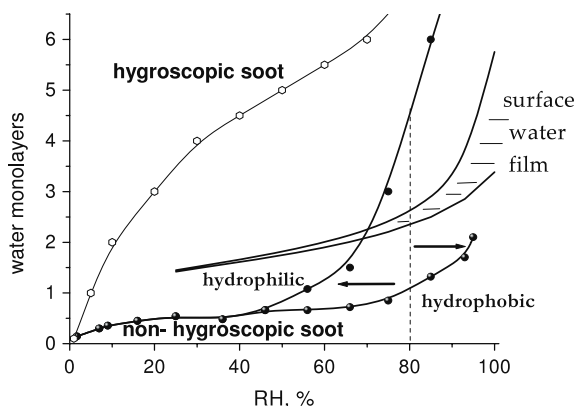


Figure 84. Classification des différents caractères hygroscopiques/non hygroscopiques à partir d'isothermes caractéristiques de sorption (Popovicheva et al., 2008).

La seconde classe de particules est qualifiée de non hygroscopique et est divisée en deux sous-classes. La première correspond aux particules hydrophiles et est caractérisée par la formation d'une monocouche d'eau à la surface des particules pour une humidité relative inférieure à 80 %. Cette classe correspond à la grande majorité des particules émises par des procédés de combustion, les particules produites par le miniCAST ont ainsi été estimées hydrophiles (voir figure 85, CAST OC 4 % et 27 %). In fine, les particules dont la monocouche d'eau ne se forme qu'au-delà de 80 % d'humidité relative par condensation sont qualifiées d'hydrophobes. Les agrégats de nanoparticules carbonées générées par le PALAS GFG 1000 sont ainsi

considérées hydrophobes car ne présentant aucune fonctionnalité hydrophile à leur surface (voir figure 85, *Palas soot*). Au-delà de ces sources analytiques de particules et des émissions issues de moteurs automobiles et aéronautiques, aucune donnée n'est à ma connaissance disponible pour des particules émises lors d'un incendie. C'est pourquoi il s'avère indispensable de réaliser des isothermes de sorption, afin d'identifier la nature hygroscopique ou non-hygroscopique des particules constituant les aérosols émis et dont les propriétés dépendent à la fois de la nature du combustible et des conditions d'incendie. Des travaux de recherche sur l'adsorption de l'eau à la surface de médias filtrants et de gâteaux de suies ont été menés en collaboration avec une équipe de LRGP (dans le cadre d'un projet commun de recherche LIMA). L'objectif de ces travaux est de développer un modèle d'adsorption multimoléculaire et de condensation pouvant rendre compte des quantités d'eau sorbées à la surface de suies représentatives d'incendies. En préambule à ces travaux, la thèse de Quentin Ribeyre, réalisée au LRGP dans le cadre du projet LIMA, a permis de développer un premier modèle de ce type et plus particulièrement d'ajouter, à un modèle d'adsorption multimoléculaire, un modèle physique de condensation entre les particules primaires constituant des agrégats de nanoparticules d'origines diverses (Ribeyre, Grévilot, Charvet, Vallières et Thomas, 2014).

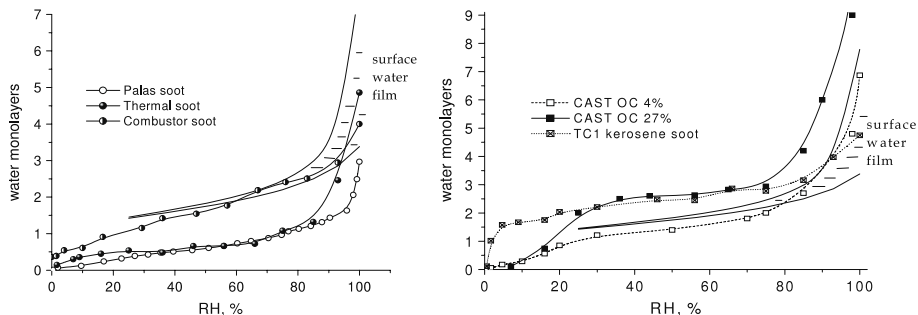


Figure 85. Illustration des isothermes de sorption de particules produites par le PALAS GFG 1000 et le JING miniCAST 5201 (Popovicheva et al., 2008).

Ce modèle a été appliqué au cas de nanoparticules de carbone synthétiques (Printex Xe2) et a donné des résultats satisfaisants. Néanmoins, les hypothèses qui lui sont associées laissent présumer qu'un travail conséquent est encore à réaliser afin de pouvoir le transposer au cas de suies représentatives d'incendies. Plus spécifiquement, le modèle actuel suppose, entre autres, la monodispersion et l'absence de recouvrement entre les particules primaires composant les suies. J'ai donc proposé un sujet de thèse sur cette thématique et ce travail débutera en octobre 2015. Avant tout développement théorique j'ai, par ailleurs, débuté l'acquisition d'isothermes de sorption de l'eau à

pression et température ambiantes (25 °C) pour des suies représentatives d'incendies. Les caractéristiques des suies étudiées sont détaillées dans le tableau 7. La figure 86 présente les isothermes de sorption obtenues pour quatre de ces échantillons. Le nombre d'échantillons investigués est à ce stade encore limité, néanmoins ces premières analyses permettent d'ores et déjà de tirer quelques conclusions.

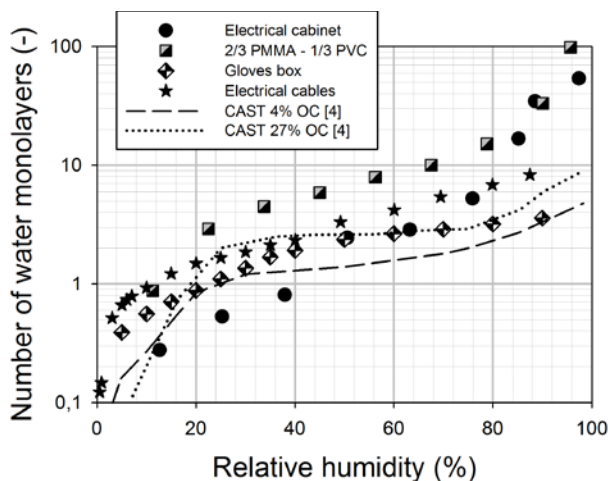


Figure 86. Évolution de la quantité de monocouches de molécules d'eau à la surface de suies en fonction de l'humidité relative (Ouf, Vallières, Ribeyre et Salm, 2015).

En premier lieu, il apparaît que les suies produites pour les combustibles investigués sont non hygroscopiques. Les suies produites lors de feux de boîtes à gants (BAG ou *gloves box*) ont un caractère quasi hydrophobe et ont un comportement très proche des suies produites par le miniCAST pour une faible teneur en composés organiques. Ces échantillons présentent une fraction volatile relativement faible (inférieure à 10 %) pouvant expliquer leur faible affinité avec l'eau.

Les suies produites par une armoire électrique (PICSEL V1 ou *electrical cabinet*), des câbles électriques (CFS ou *electrical cables*) ou des mélanges de polymères contenant des composés halogénés (ici le chlore du PVC pour le mélange 2/3 PMMA – 1/3 PVC) présentent en revanche une meilleure affinité avec l'eau. Pour l'ensemble de ces sources, la présence de composés halogénés (câbles PVC, retardants de flamme) est avérée et de tels éléments pourraient donc augmenter la quantité d'eau adsorbée sur les suies pour des humidités relatives inférieures à 80 %. Pour de telles sources, le miniCAST ne semble pas être un bon simulant, confirmant par la même occasion tout l'intérêt de disposer d'un système de dispersion de suies réalistes d'incendies (voir 3.5.3).

Les perspectives de ce travail préliminaire sont nombreuses :

- un travail de thèse sera débuté en octobre 2015 afin de caractériser la sorption de l'eau sur des suies produites par un ensemble de combustibles représentatifs de l'industrie nucléaire française. Une caractérisation détaillée de ces particules sera ainsi réalisée pour différentes concentrations en oxygène mais aussi pour des échelles de foyer analytique et réaliste. Une analyse détaillée de la composition de surface des suies (essentiellement par spectroscopie des électrons) sera ajoutée à la batterie d'analyses couramment réalisée au laboratoire. En parallèle, des isothermes de sorption de l'eau pour chacun de ces échantillons seront déterminées à l'aide d'une balance de sorption dynamique ;
- cette première étape permettra de plus d'approfondir les corrélations empiriques proposées dans l'article récent de Ouf *et al.* (2015) et, par la même occasion, de prédire les propriétés (diamètre et composition des particules) pilotant le colmatage des filtres THE (Ouf *et al.*, 2014 ; Thomas *et al.*, 2014). On cherchera en outre, dans cette première étape, à transposer les résultats analytiques obtenus pour des concentrations stationnaires en oxygène à des configurations dynamiques en termes de concentration en oxygène (échelle analytique et grande échelle) ;
- un modèle de sorption de l'eau sur des échantillons nanostructurés (Ribeyre *et al.*, 2014) sera amélioré en intégrant les paramètres d'influence pilotant les processus d'adsorption et de condensation. À ce jour, le modèle modifié d'adsorption multimoléculaire (ACM) développé par Ribeyre *et al.* (2014) prédit de manière satisfaisante la phase de condensation de l'eau (loi de Kelvin) pour des agglomérats (absence de recouvrement entre les particules primaires composant les suies) mais doit être étendu au cas d'agrégats réalistes d'incendie, pour lesquels le recouvrement a été démontré (Ouf *et al.*, 2015). Qui plus est, les aérosols étudiés par Ribeyre *et al.* (2014) se sont avérés hydrophobes, alors que nos récents travaux laissent suspecter une plus grande affinité des suies d'incendie avec l'eau. Un travail préliminaire de comparaison des résultats expérimentaux présentés figure 86 avec le modèle ACM a été réalisé et la figure 87 présente cette comparaison. À ce stade, le modèle ACM ne reproduit donc pas l'ensemble des résultats obtenus et une amélioration de ce modèle s'avère nécessaire.

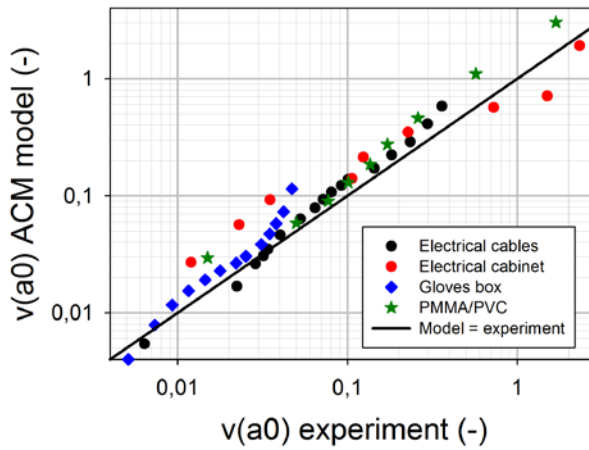


Figure 87. Confrontation modèle adsorption/condensation ACM et données expérimentales de sorption de l'eau sur des suies (Ouf, Vallières et al., 2015).

4.7 Perspectives de développement

Les perspectives de développement de cette thématique ont été développées tout au long des paragraphes de ce chapitre. Je résume néanmoins ci-dessous les principaux axes associés à l'évolution physico-chimique des aérosols émis lors d'un incendie que je souhaite développer sur les dix prochaines années :

- concernant le dépôt des suies, le travail initié sur la thermophorèse doit être poursuivi à une échelle théorique et expérimentale. L'étude de suies de très grandes dimensions telles que celles pouvant être rencontrées lors d'incendies pour des temps de résidence élevés devra être menée. De la même manière, l'influence de la fraction organique sur le comportement thermophorétique des suies sera prochainement investigué. Sur le plan de la modélisation, des contacts avec des équipes compétentes ont déjà été initiés et j'espère ainsi pouvoir disposer de résultats théoriques intégrant les caractéristiques morphologiques les plus représentatives possibles (polydispersion et recouvrement entre les monomères, présence d'une gangue organique autour des suies) ;
- toujours concernant le dépôt de suies, une modification du réseau d'extraction des expérimentations à grande échelle du laboratoire d'expérimentation des feux de Cadarache me donne l'occasion d'implanter une ligne instrumentée d'étude du dépôt des suies dans des conduites de ventilation. Une section dédiée à l'étude des mécanismes de sédimentation, diffusion et thermophorèse est en cours de dimensionnement ;

- concernant le colmatage des filtres THE en situation d'incendie, la prise en compte d'une phase condensée (aqueuse, organique ou inorganique) est le prochain phénomène à intégrer à un modèle de perte de charge d'un gâteau nanostructuré. Ce travail a déjà été initié dans les travaux de thèse de Quentin Ribeyre (Ribeyre *et al.*, 2014) et sera poursuivi dans le cadre d'une thèse débutant en octobre 2015. En parallèle à ce travail analytique, l'utilisation de l'installation CATFISH, associée à un disperseur (voir partie 3.5.3) de suies réalistes devrait permettre d'obtenir des données réalistes de colmatage de filtres THE, pouvant aller jusqu'à la phase de réduction de surface, et ce pour des conditions de température et d'humidité relative parfaitement maîtrisées ;
- une seconde perspective particulièrement intéressante sur le colmatage des filtres THE réside dans l'utilisation de la technique de nanotomographie des rayons X. Les récents développements des lignes de tomographie des synchrotrons français (en particulier la ligne NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL, qui dispose d'une résolution inférieure à 10 nm) doivent, à mon sens, permettre d'envisager l'étude en temps réel et *in situ* du colmatage de filtres THE par des aérosols nanométriques ;
- les développements réalisés sur la caractérisation de la composition de surface des suies par spectroscopie des électrons seront poursuivis en ajoutant au préalable, à la lentille aérodynamique, des dispositifs permettant d'étudier la réactivité des suies. Plus particulièrement, la mise en place d'un four ou d'une cellule de vieillissement permettra d'étudier l'évolution de la chimie de surface des suies pour des conditions visant à reproduire celles rencontrées lors d'un incendie. La comparaison des données obtenues en phase dispersée sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL et sur des substrats sur le synchrotron CLS sera de plus réalisée prochainement ;
- concernant l'oxydation des suies, les développements reposant sur l'utilisation d'un analyseur ATG couplé à un analyseur FTIR ainsi que sur l'utilisation du rayonnement synchrotron (SAXS) seront eux aussi poursuivis ;
- la sorption de l'eau sur les suies sera investiguée dans le cadre d'une thèse débutant en octobre 2015. Les échantillons seront au préalable caractérisés en termes de granulométrie, morphologie, microstructure et composition élémentaire/de surface afin de coupler ces propriétés aux isothermes de sorption de l'eau qui seront obtenues expérimentalement. Le modèle de Ribeyre *et al.* (Ribeyre *et al.*, 2014) sera alors confronté à ces résultats et certainement amélioré.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

S'il est évident pour tous que les suies sont un sujet majeur de préoccupation de la communauté scientifique sur le plan de leur impact toxicologique et climatique, j'espère qu'à travers ce document j'ai pu faire comprendre au lecteur toute l'importance d'étudier l'impact de ces émissions particulières sur le confinement des installations nucléaires. En parallèle à cette thématique, je me suis de plus attaché à investiguer les mécanismes unitaires de mise en suspension de particules radioactives lors d'un incendie. Un tel travail est fondamental pour l'IRSN, afin de disposer d'outils opérationnels utiles à la prédiction des conséquences des incendies sur le confinement des INB mais aussi d'estimer la quantité d'aérosols radioactifs potentiellement émis dans l'environnement.

Sur le plan du phénomène de mise en suspension, je me suis intéressé, dès le début de mes travaux, à développer deux approches en parallèle. La première s'est attachée à améliorer nos connaissances sur les mécanismes fondamentaux de mise en

suspension à l'interface polymères/particules/air. Sur ce point, un modèle théorique a été développé et validé par des expérimentations analytiques. Des développements métrologiques innovants ont été réalisés lors de ces travaux et devraient permettre dans le futur d'investiguer les mécanismes de mise en suspension lors d'incendies mettant en jeu d'autres combustibles (tout particulièrement les solvants TBP/TPH utilisés lors du cycle de retraitement du combustible). Sur cette approche analytique, des développements sont encore en cours afin d'identifier un simulant particulaire inactif du PuO_2 sur support PMMA puis sur support PC. La seconde approche que j'ai considérée vise à réaliser des expérimentations à échelle réelle avec des boîtes à gants représentatives. Pour ce faire, j'ai mis en œuvre une méthodologie de traçage particulaire, afin de déterminer expérimentalement la réelle fraction mise en suspension à grande échelle. Cette approche maintenant validée, la prochaine étape, actuellement en cours de développement, est de contaminer ces boîtes à gants avec un contaminant particulaire et ce, pour des concentrations surfaciques les plus représentatives des applications industrielles réelles. Pour ce faire, j'ai développé un dispositif et un protocole de dispersion de ce contaminant sur les parois de la boîte à gants. En guise de perspective, j'ai participé à la rédaction d'un programme de recherche détaillant les travaux prochains qui seront réalisés en interne à l'IRSN sur la thématique de mise en suspension lors de feux de boîtes à gants et dont le principe est détaillé sur la figure 88.

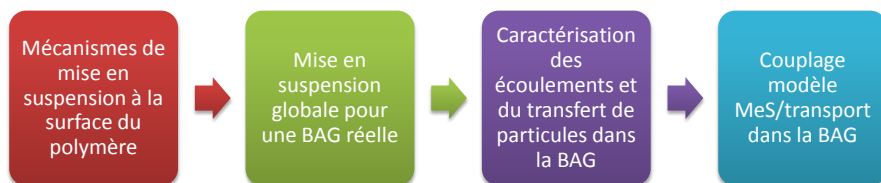


Figure 88. Méthodologie proposée pour étudier la mise en suspension pour des feux réels de boîtes à gants.

Sur le plan des émissions de suies en situation d'incendie, j'espère que ma modeste contribution – au vu des travaux considérables réalisés dans la communauté scientifique – sur les moyens de caractérisation de ces particules a permis de proposer des outils novateurs et directement exploitables. J'ai ainsi proposé ou participé au développement d'outils permettant de déterminer de manière semi-automatisée et/ou *in situ* le diamètre des particules primaires, la dimension fractale, la masse volumique et la surface spécifique. J'ai pu ainsi caractériser les aérosols émis lors d'incendies à diverses échelles et pour un ensemble conséquent de combustibles. La principale perspective sur cette thématique réside dans la poursuite des travaux sur la prédiction des propriétés physico-chimiques des suies à échelle analytique. En parallèle à ce

travail, qui sera réalisé dans le cadre d'une thèse, je vais poursuivre ma collaboration avec le LEF de l'IRSN Cadarache, afin d'investiguer l'effet d'échelle et du régime de ventilation sur les caractéristiques des suies.

Sur le plan du comportement physico-chimique des aérosols émis lors d'un incendie, j'ai réalisé des travaux sur une grande partie des processus pouvant donner lieu au transport, dépôt ou encore à l'évolution physico-chimique des suies. Si mes thématiques de recherche peuvent paraître très diversifiées, il convient de garder à l'esprit que l'objectif principal des travaux que je mène sur les suies est de proposer un modèle physique prédictif du colmatage des filtres à très haute efficacité. À ce stade, je pense que mes travaux de recherche ont permis de faire progresser de manière significative les connaissances sur le colmatage de ces filtres en situation d'incendie. À partir des travaux menés au sein du laboratoire, une démarche de développements expérimentaux et théoriques, détaillée sur la figure 89, est proposée et sera menée dans le cadre de collaborations (EMA, LRGP, CORIA). À noter, par ailleurs, que ces thématiques d'intérêt pour l'IRSN sont aussi celles de la communauté scientifique travaillant sur l'émission d'aérosols carbonés et représentée par les nombreux membres universitaires et académiques constituant le GDR SUIES. À court terme, de tels développements expérimentaux permettront de proposer, en collaboration avec le Laboratoire d'études et de modélisation en aérodispersion et confinement (LEMAC) et le LRGP (dans le cadre du projet LIMA), des modélisations de type semi-empirique/théorique sur l'adsorption/condensation de l'eau à la surface de suies (modèle GAB couplé à la loi de Kelvin) et sur l'oxydation des suies (modèle de type loi d'Arrhénius). Ces modélisations simplifiées, mais néanmoins opérationnelles, permettront d'améliorer la prédiction du phénomène de colmatage des filtres THE, qui est particulièrement sensible à ces mécanismes.

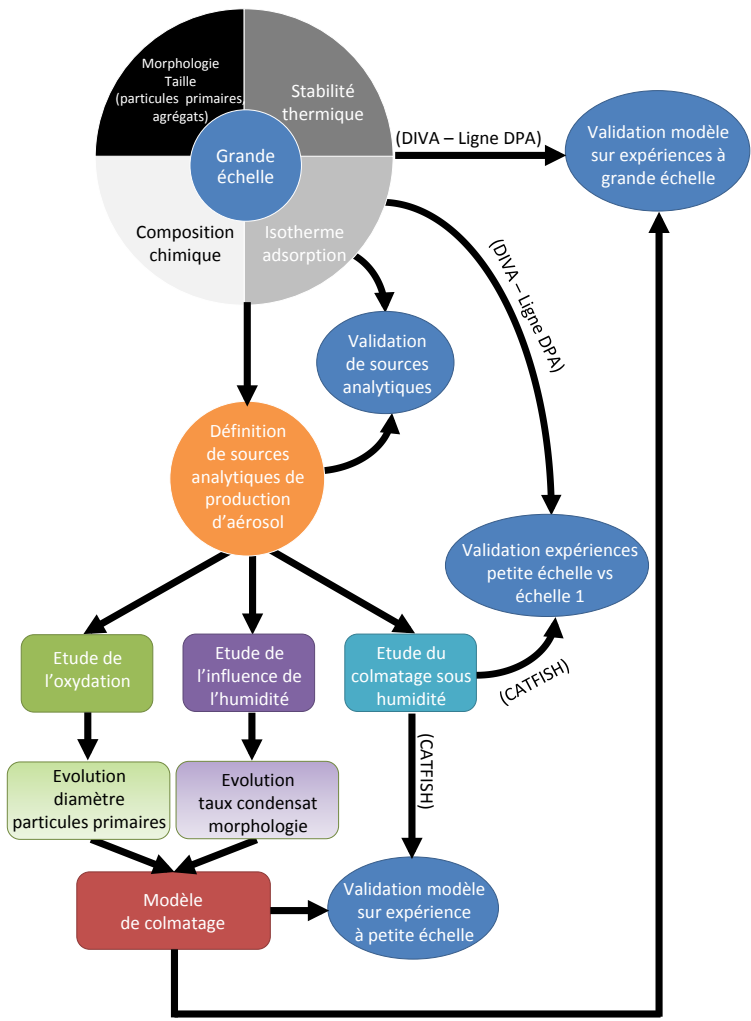


Figure 89. Organigramme des développements proposés sur le colmatage des filtres THE.

Chapitre 6

Présentation personnelle

6.1 *Curriculum vitae*

François-Xavier OUF

Né le 21 mars 1979 au Havre

Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN)

Laboratoire de physique et de métrologie des aérosols (LPMA)

Service du confinement et de l'aérodispersion des polluants (SCA)

IRSN/PSN-RES/SCA/LPMA

BP 68

91192 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE

Tél : +33 (0)1 69 08 60 73

francois-xavier.ouf@irsn.fr

Fonction actuelle

- Ingénieur-chercheur au LPMA de l'IRSN à Saclay, depuis février 2006.

Implications contractuelles

- Participation au projet CAAT3 : impact des émissions aéronautiques sur l'environnement, collaboration ONERA/CERFACS/CINaM de 2008 à 2010.
- Programme d'intérêt commun (PIC) FEU avec AREVA NC de 2006 à 2011 sur le colmatage des filtres à très haute efficacité par des aérosols émis lors d'un incendie.
- Participation au projet « Mesure et étude de la réactivité des émissions de moteurs aéronautiques (MERMOSE)⁸ » en partenariat avec le CINaM, le CORIA, l'ONERA, le PhLAM et SAFRAN de 2012 à 2015.
- Participation au projet « Aerodynamic Lens Focusing (ALF) », financé par le triangle de la physique (RTRA) et en collaboration avec le CEA, le CORIA et la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL, 2012-2013.
- Expériences sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL :
 - Référence : 20140994, « In situ XPS study of the rapid oxidation of hot silicon nanoparticles for the investigation of ball lightning », 8-16 juin 2015.
 - Référence : 20130067, « Freshly emitted and aged carbonaceous nano-aerosols probed by X-ray spectroscopy », 13-15 juillet 2013.
 - Référence : 20120209, « X-ray study of freshly emitted carbonaceous nano-aerosols », 12-6 juillet 2012.
- Expériences sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL :
 - Référence : 20140969, « Soot oxidation and thermal stability of nanoparticles in flames », a SAXS approach, 22-25 juin 2015.
 - Référence : 20131046, « Spatial localization of nanoparticles formed in a plume induced by a pulsed laser », 27-30 juin 2014.
 - Référence : 20130463, « A SAXS/WAXS study about the role of Coulomb interactions and heterogeneous nucleation on the creation process of soot nuclei in a doped premixed flame », 8-10 novembre 2013.

Formation initiale

- Thèse de doctorat de physique énergétique de l'université de Rouen, dirigée par les professeurs Marc-Emmanuel Weill et Alexis Coppalle, intitulée « Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie ». Thèse soutenue le

8 <http://mermose.onera.fr/>

17 janvier 2006 à l'INSTN de Saclay (mention très honorable avec les félicitations du jury), (octobre 2002 - janvier 2006).

- DEA énergétique et aérothermochimie, option écoulement réactifs (mention bien), UMR 6614 CORIA / université de Rouen, 2002.

Doctorat

Pendant ma thèse, intitulée « Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie » (Ouf, 2006), je me suis attaché à développer des moyens métrologiques afin de caractériser les aérosols émis lors d'incendies dans les installations nucléaires de base. J'ai ainsi analysé en détail la morphologie, la granulométrie ainsi que les niveaux de concentration (en nombre et en masse) des suies émises dans des foyers semi-analytiques en condition de surventilation. En parallèle de cette caractérisation, j'ai développé un banc optique d'extinction/diffusion qui, associé à une méthode d'inversion reposant sur l'utilisation de la théorie de Rayleigh-Debye-Gans pour les agrégats de morphologie fractale (RDG-FA), m'a permis de déterminer l'indice de réfraction de suies issues de trois combustibles. Ce travail de thèse a permis à mon service d'intégrer la morphologie fractale complexe des suies dans leur développement théorique sur le colmatage des filtres à très haute efficacité utilisés sur les réseaux de ventilation des INB. Un modèle empirique de colmatage, que j'ai détaillé dans ce document, a ainsi été développé en parallèle de ma thèse. Tout au long de cette thèse, j'ai été amené à collaborer avec divers chercheurs de l'IRSN, ce qui m'a permis, à mon sens, de me mettre en valeur et de démontrer toute l'importance des travaux que je menais alors sur les aérosols d'incendie dans le cadre particulier de la sûreté des installations nucléaires. Au cours de ma dernière année de thèse, mon chef de laboratoire, Jacques Vendel, m'a alors proposé un poste de chercheur afin de poursuivre les développements fondamentaux que j'ai présentés dans ce document. Depuis cette période, je m'attache donc à poursuivre, sur de nombreuses thématiques, les travaux initiés dans cette thèse.

Activités d'enseignement et d'encadrement

Expérience de l'enseignement

Mon poste d'ingénieur-chercheur ne me laissant que peu de temps pour pratiquer des activités d'enseignement, j'ai à ce jour participé à une seule formation. Qui plus est, l'enseignement n'est pas une vocation première de l'IRSN et, depuis quelques années, les règles imposées par les ressources humaines sur l'attribution des heures d'enseignement sont avérées particulièrement strictes. Mon activité d'enseignement se résume donc à la participation à une session, liée à la production d'aérosols lors de procédés de démantèlement dans l'industrie nucléaire. Cette vacance se déroule

dans le cadre du master ITDD⁹ de l'université Joseph Fourier et consiste en un cours magistral de trois heures. Une telle formation me permet de synthétiser les activités de mon laboratoire dans le domaine du démantèlement, activité en plein essor et qui, dans les prochaines années, nécessitera des développements techniques et scientifiques conséquents. La préparation de cette vacation m'impose en outre de réaliser une veille technologique tout à fait profitable à mon laboratoire et nous assure un lien fort avec des industriels et étudiants confrontés à des problématiques complexes liées aux activités de démantèlement.

J'ai, par ailleurs, participé à la préparation d'un cours portant sur la « Caractérisation physique et chimique des nanoparticules » pour une école de physique des Houches (CNRS), sur la thématique « Les poussières, de la troposphère au milieu interstellaire »¹⁰. Ce cours, dispensé par Jérôme Yon, fut l'occasion de synthétiser l'ensemble de nos connaissances communes sur les outils et caractéristiques des aérosols et plus spécifiquement des suies.

Expérience de l'encadrement et de l'expertise scientifique

Encadrement de stages

Dès ma thèse à l'IRSN, j'ai été amené à encadrer des étudiants de diverses formations et niveaux. Au total, près de 16 étudiants sur ces dix dernières années :

- une étudiante de DESS PRO SAGA de l'université de Créteil (2005) ;
- un étudiant de DUT Mesures physiques de l'IUT de Créteil et un étudiant de master de l'université Joseph Fourier (2007) ;
- un étudiant de DUT Mesures physiques de l'IUT d'Orsay, une étudiante de BTS TPIL de l'ENCPB Paris et une étudiante de dernière année de l'école d'ingénieur INSA de Rouen (2008) ;
- une étudiante de dernière année de l'école d'ingénieurs ENSIC de Nancy et un étudiant de dernière année de l'école Polytech de Marseille (2009) ;
- un étudiant de dernière année de l'école des Mines de Douai, un étudiant de Polytechnique en collaboration avec l'ONERA, le CORIA et le CINaM et une étudiante de dernière année de l'école d'ingénieurs ENSIC de Nancy (2010) ;
- un étudiant de dernière année de l'école d'ingénieurs ENSIC de Nancy (2011) ;
- un étudiant de DUT Mesures physiques de l'IUT d'Orsay et un étudiant de dernière année de l'école d'ingénieurs ENSMA de Poitiers (2012) ;

9 <http://lpsc.in2p3.fr/MasterITDD/itdd.php>

10 <http://houches.ujf-grenoble.fr/fr/archives/centre-de-physique/les-poussieres-de-la-troposphere-au-milieu-interstellaire-581379.htm>

- un étudiant de deuxième année de l'école d'ingénieurs INSA de Rouen (2014) ;
- un étudiant de master du laboratoire LRGP de Nancy (2015) ;
- un étudiant ingénieur en apprentissage par alternance de l'école Polytech Paris-Sud (2014 – 2017).

Encadrement de thèses

J'ai encadré ou co-encadré quatre doctorants :

- Édouard Brugière (2009 – 2012) : « Le spectromètre thermophorétique circulaire, un nouvel instrument pour mesurer la thermophorèse : application aux agrégats de suies de morphologie fractale », (encadrement à 35 %). Directeur de thèse : A. Coppalle, INSA de Rouen.
- Soleiman Bourrous (2011 – 2014) : « Étude du colmatage des filtres THE plans et à petits plis par des agrégats de nanoparticules simulant un aérosol de combustion », (encadrement à 20 %). Directeur de thèse : D. Thomas, université de Lorraine.
- Simon Delcour (2011 – 2014) : « Étude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires », (encadrement à 80 %). Directeur de thèse : J.-M. Lopez-Cuesta, École nationale supérieure des mines de Paris.
- Laura Lintis (2015 à ce jour) : « Étude des mécanismes de sorption de l'eau sur des aérosols émis lors d'incendies : identification des paramètres physico-chimiques d'influence », (encadrement à 80 %). Directeur de thèse : C. Vallières, université de Lorraine.

En parallèle de ces encadrements officiels, j'ai de plus participé activement à la réalisation de deux autres thèses, étant ainsi co-auteur d'une partie des publications de ces doctorants :

- Delphine Lottin : « Dimensions fractales, morphologie et caractéristiques dimensionnelles 2D et 3D d'agrégats de nanoparticules de suie aéronautique : étude par microscopie électronique en transmission et tomographie électronique ». Directeur de thèse : D. Ferry, soutenance le 06/05/2013, université Aix-Marseille.
- Alexandre Bescond (2012 – 2015) : « Développement de diagnostics optiques pour la caractérisation des émissions particulières aéronautiques et l'étude de leur réactivité ». Directeur de thèse : C. Rozé, université de Rouen.

Membre de jury de thèse

- Mathieu Maugendre : « Étude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester », INSA de Rouen – soutenue le 21 décembre 2009 à Rouen.
- Mirvatte Francis : « Contribution à la caractérisation des propriétés optiques des sables et des suies atmosphériques avec les instruments PROGRA2 », université d'Orléans – soutenue le 31 mars 2011 à Orléans.
- Chloé Caumont-Prim : « Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière », INSA de Rouen – soutenue le 15 janvier 2013 à Rouen.
- Édouard Brugière : « Le spectromètre thermophorétique circulaire, un nouvel instrument pour mesurer la thermophorèse : application aux agrégats de suies de morphologie fractale », INSA de Rouen – soutenue le 3 décembre 2012 à Saclay.
- Delphine Lottin : « Étude expérimentale de la morphologie 2D et 3D d'agrégats de suie émis par des turbines aéronautiques », CINaM-CNRS de l'université Aix-Marseille – soutenue le 6 mai 2013 à Lumigny.
- Simon Delcour : « Étude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires », École des mines de Paris – soutenue le 20 novembre 2014 à Paris.
- Quentin Ribeyre : « Influence de l'humidité de l'air sur la perte de charge d'un dépôt nanostructuré », LRGP de Nancy – soutenue le 9 juin 2015 à Nancy.
- Marie Girault : « Étude d'un plasma généré lors d'un traitement de surface métallique par ablation laser dans l'air : caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits », IUT de Chalon-sur-Saône – soutenue le 11 juin 2015 à Chalon-sur-Saône.
- Alexandre Bescond : « Contribution à la métrologie des nanoparticules de suie et à la caractérisation des particules produites par un générateur de référence », INSA de Rouen – soutenue le 16 septembre 2015 à Saint-Étienne-du-Rouvray.

Autres activités

Rapporteur d'articles pour des revues scientifiques internationales

- *Aerosol Science and Technology* (2012, 2015)
- *Energy and Fuels* (2013)
- *Environmental Science and Technology* (deux papiers en 2014)
- *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* (2011)

- *Journal of Aerosol Science* (2013, 2014)
- *Journal of Hazardous Materials* (2014, 2015)
- *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (2012)
- *Particuology* (2011)
- *Pollution atmosphérique* (2011)
- *Powder Technology* (2015)
- *Proceedings of the combustion institute* (2013)

Autres responsabilités administratives et scientifiques

- Président du *working group* Combustion aérosols de la *European Aerosol Assembly* depuis septembre 2010.
- Membre du comité de pilotage du GDR SUIE 3622 depuis 2014.
- Membre du conseil d'unité de mon service de 2008 à 2009.
- Président de séances au congrès français sur les aérosols (session Physique des aérosols les 13/01/2010 et 26/01/2012).
- Président de séances à la *European Aerosol Conference* (05/09/2011 Manchester, 07/09/2012 Grenade, 02/09/13 Prague).
- Membre du comité d'organisation de la conférence européenne sur les aérosols, septembre 2016 à Tours (France).
- Membre de l'association française d'étude et de recherche sur les aérosols (ASFERA).

Distinctions

- Prix Jean Bricard de l'Association française d'étude et de recherche sur les aérosols (ASFERA : janvier 2006, Paris, France).
- Best Poster Award, International Aerosol Conference: 29/08/2010 – 03/09/2010, Helsinki, Finlande.
- Best Poster Award, European Aerosol Conference: 04/09/2011 – 09/09/2011, Manchester, Royaume-Uni.
- Médaille de l'Académie de l'air et de l'espace : décernée conjointement à l'ONERA, le CINA, SAFRAN et le LPMA, 28/11/2014, Toulouse, France.

6.2 Publications

6.2.1 Articles dans des revues spécialisées internationales à comité de lecture

1. Ouf F.-X., Coppalle A., Vendel J., Weill M.-E. and Yon J. Characterization of soot particles in the plume of over-ventilated diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 180:4, 674-698, 2008.
2. Ouf F.-X. and Sillon P. Charging efficiency of the Electrical Low Pressure Impactor: influence of the fractal morphology of aggregates of nanoparticles and uncertainty analysis of experimental results. *Aerosol Science and Technology*, 43:7, 685-698, 2009.
3. Ouf F.-X., Coppalle A., Yon J. and Vendel J. Measurement of the mass specific extinction coefficient of acetylene, toluene and polymethyl methacrylate soot particles in visible and near-infrared wavelengths. *Fire Safety Science*, 9:231-240. doi:10.3801/IAFSS.FSS.9-231, 2009.
4. Ouf F.-X., Yon J., Ausset P., Coppalle A. and Maillé M. Influence of sampling and storage protocol on fractal morphology of soot studied by Transmission Electron Microscopy. *Aerosol Science Technology*, 44:11, 1005-1017, 2010.
5. Mocho V.-M. and Ouf F.-X. Clogging of industrial pleated high efficiency particulate air (HEPA) filters in the event of fire. *Nuclear Engineering and Design*, 241, 1785-1794, 2011.
6. Mocho V.-M. and Ouf F.-X. Clogging of industrial pleated high efficiency particulate air (HEPA) filters in the event of fire in a confined and ventilated facility. *Filtration*, 11-3, 162-167, 2011.
7. Wattieaux G., Leconte Y., Sublemontier O., Herlin N., Boufendi L., Meyer L., Lecerf P., Asimakopoulou A., Tsakis A., Daskalos M., Konstandopoulos A.G. and Ouf F.-X. On line characterisation of SiC nanoparticles produced by laser pyrolysis, *Journal of Physics: Conference series*, 304, 2011.

8. Ouf F.-X. et Mocho V.-M. Colmatage des filtres industriels plissés à très haute efficacité en cas d'incendie dans une installation confinée et ventilée. *Pollution atmosphérique*, 215, 2012.
9. Caumont-Prim C., Yon J., Coppalle A., Ouf F.-X. and Ren K.-F. Measurement of aggregates' size distribution by angular light scattering. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012.
10. Lottin D., Ferry D., Gay J.-M., Delhay D. and Ouf F.-X. On methods determining the fractal dimension of combustion aerosols and particle clusters. *Journal of Aerosol Science*, 58-49, 2013.
11. Ouf F.-X., Delcour S., Azema N., Coppalle A., Ferry L., Gensdarmes F., Lopez-Cuesta J.-M., Niang A., Pontreau S. and Yon J. Contribution to the study of particle resuspension kinetics during thermal degradation of polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 298-307, 2013.
12. Brugière E., Gensdarmes F., Ouf F.-X, Yon J. and Coppalle A. A new device for the study of thermophoretic velocity: the radial flow thermophoretic analyser. *Journal of Aerosol Science*, 61,1-12, 2013.
13. Yon J., Liu F., Bescond A., Caumont-Prim C., Rozé C., Ouf F.-X. and Coppalle A. Effects of multiple scattering on radiative properties of soot fractal aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133, 374-381, 2014.
14. Delcour S., Hébert D., Ouf F.-X., Coppalle A., Azema N., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M., Salm F., Talbaut M. and Yon J. Feasibility of particle imaging velocimetry in cone calorimeter experiments. Proceedings of the 11th International Symposium on fire Safety Science, accepted, to be publish in *Fire Safety Science* (2014).
15. Bourrous S., Bouilloux L., Ouf F.-X., Appert-Collin J.-C., Thomas D., Tampère L., Bémer D. and Morele Y. Measurement of the particles distribution inside plane and pleated filters during clogging by nanometric aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 48, 392-400, 2014.
16. Ouf F.-X., Ferry D., Mocho V.-M., Pontreau S., Wang Z., Ferry D. and Yon J. Clogging of industrial high efficiency particulate air (HEPA) filters in case of

fire: from analytical to large-scale experiments. *Aerosol Science and Technology*, 48:9, 939-947, 2014.

17. Bescond A., Yon J., Ouf F.-X., Ferry D., Delhayé D., Gaffiè D., Coppalle A. and Rozé C. Automated determination of aggregate primary particle size distribution by TEM image analysis: application to soot. *Aerosol Science and Technology*, 48:8, 831-841, 2014.
18. Brugière E., Gensdarmes F., Ouf F.-X., Yon J. and Coppalle A. Increase in thermophoretic velocity of carbon aggregates as a function of particle size. *Journal of Aerosol Science*, 73, 87-97, 2014.
19. Thomas D., Ouf F.-X., Gensdarmes F., Bourrous S. and Bouilloux L. Pressure drop model for nanostructured deposits. *Separation and Purification Technology*, 138, 144-152, 2014.
20. Ouf F.-X., Mocho V.-M., Pontreau S., Wang Z., Ferry D. and Yon J. Physico-chemical properties of aerosol emitted in case of fire involving materials used in the nuclear industry. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 340-349, 2015.
21. Yon J., Bescond A. and Ouf F.-X. A semi-empirical model for effective density measurements of fractal aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 87, 28-37, 2015.
22. Barreda F.-A., Nicolas C., Sirven J.-B., Ouf F.-X., Lacour J.-L., Robert E., Yon J., Miron C. and Sublemontier O. *In-situ* characterization of nanoparticle beams focused with an aerodynamic lens by Laser-Induced Breakdown detection. *Scientific Reports*, 5 : 15696, 2015.
23. Benkoula S., Sublemontier O., Patanen M., Nicolas C., Sirotti F., Naitabdi A., Gaie-Levrel F., Antonsson E., Aureau D., Ouf F.-X., Wada S., Etcheberry A., Ueda K. and Miron C. Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies bulk materials vs. isolated nanoparticles. *Scientific Reports*, 5 : 15088, 2015.

6.2.2 Colloques avec actes et comité de lecture

À ce jour, mes travaux de recherche, réalisés en interne à l'IRSN ou dans le cadre de collaborations, ont donné lieu à un total de 93 présentations dans des

congrès nationaux et internationaux. Afin de ne pas surcharger ce document, j'invite le lecteur à se référer à ma page Internet personnelle disponible à l'adresse suivante et régulièrement mise à jour : <https://sites.google.com/site/sootouf/home/communications>

6.2.3 Conférences et séminaires sur invitation

- Journée technique nanomatériaux du LNE, Ouf F.-X. Conférence invitée : « Caractérisation dimensionnelle et morphologique des aérosols en cas d'incendie », 4 mars 2010, Paris, France.
- 29^e journée thématique de l'AFVL, Gensdarmes F. and Ouf F.X. Conférence invitée : « Métrologie des aérosols nanométriques – Principes de base et développements spécifiques pour le cas des agrégats de morphologie fractale », 24 mars 2011, Meudon, France.
- 2^e journée de la SF2P, Ouf F.X. Conférence plénière : « De l'échantillonnage à la caractérisation physico-chimique des aérosols : principes de base et perspectives associées aux outils métrologiques », 15 juin 2011, Nancy, France.
- 5th spanish meeting on aerosol science and technology, Ouf F.X. Conférence plénière : « Combustion generated aerosol physicochemical characterization and implication of fractal morphology on their physical behaviour », 29 juin 2011, Madrid, Espagne.
- Workshop 2012 : « Combustion des matériaux polymères et toxicité » du groupe SCF – « Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques », Ouf F.-X. Conférence invitée : « Moyens de mesure des aérosols émis lors de la dégradation thermique de matériaux », 9 octobre 2012, Saint-Étienne, France.
- 27^e Congrès français sur les aérosols, Yon J., Ouf F.-X., Ferry D. Conférence plénière : « Description de la structure morphologique d'agrégats de nanoparticules : une multitude de méthodes expérimentales pour une seule théorie fractale », 26 janvier 2012, Paris, France.

Bibliographie

Adachi, K., Chung, S. H. and Buseck, P. R. (2010). Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(15). <http://doi.org/10.1029/2009JD012868>

Adachi, K., Chung, S. H., Friedrich, H. and Buseck, P. R. (2007). Fractal parameters of individual soot particles determined using electron tomography: Implications for optical properties. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(14). <http://doi.org/10.1029/2006JD008296>

Alloul-Marmor, L. (2002). « Réentraînement par écoulement d'air d'une contamination particulaire déposée sur une surface : Application au cas d'un "tas" de poudre ». Thèse de doctorat, université Paris XII.

Arffman, A., Marjamäki, M. and Keskinen, J. (2011). Simulation of low pressure impactor collection efficiency curves. *Journal of Aerosol Science*, 42(5), 329-340. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.02.006>

Arora, P. and Jain, S. (2015). Morphological characteristics of particles emitted from combustion of different fuels in improved and traditional cookstoves. *Journal of Aerosol Science*, 82, 13-23. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.12.006>

Bailey, M. (1994). The New ICRP Model for the respiratory tract. *Radiat Prot Dosimetry*, 53, 107-114.

Bao, B., He, W., Zhao, H., Xu, B. and Lin, Z. (2015). Modeling penetration through fibrous filter during dynamic filtration. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(2), 648-656. <http://doi.org/10.4209/aaqr.2014.04.0081>

Barone, T. L., Lall, A. A., Zhu, Y., Yu, R.-C and Friedlander, S. K. (2006). Inertial deposition of nanoparticle chain aggregates: Theory and comparison with impactor data for ultrafine atmospheric aerosols. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(5), 669-680. <http://doi.org/10.1007/s11051-006-9128-z>

Barreda, F.A., Nicolas, C., Sirven, J. B., Ouf, F.-X., Lacour, J. L., Robert, E., ... Sublemontier, O. (2015). In-situ characterization of nanoparticle beams focused with an aerodynamic lens by Laser-Induced Breakdown Detection, *Scientific Reports*, 5:15696.

Beaucage, G., Kammler, H. K. and Pratsinis, S. E. (2004). Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. *Journal of Applied Crystallography*, 37(4), 523-535. <http://doi.org/10.1107/S0021889804008969>

Beresnev, S. and Chernyak, V. (1995). Thermophoresis of a spherical particle in a rarefied gas: Numerical analysis based on the model kinetic equations. *Physics of Fluids*, 7(7), 1743. <http://doi.org/10.1063/1.868489>

Bergman, W., Taylor, R. D., Miller, H. H., Bierman, A. H., Hebard, H. D., DaRoza, R. A. and Lum, B. Y. (1978). Enhanced filtration program at LLL. A progress report. In *Proceedings of the 15th Nuclear Air Cleaning Conference*. Retrieved from http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/10/426/10426510.pdf

Bescond, A., Yon, J., Girasole, T., Jouen, C., Rozé, C. and Coppalle, A. (2013). Numerical investigation of the possibility to determine the primary particle size of fractal aggregates by measuring light depolarization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 126, 130-139. <http://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.10.011>

Bescond, A., Yon, J., Ouf, F. X., Ferry, D., Delhay, D., Gaffié, D., ... Rozé, C. (2014). Automated determination of aggregate primary particle size distribution by TEM Image Analysis: Application to Soot. *Aerosol Science and Technology*, 48(8), 831-841. <http://doi.org/10.1080/02786826.2014.932896>

Biasi, L., De los Reyes, A., Reeks, M. W. and De Santi, G. F. (2001). Use of a simple model for the interpretation of experimental data on particle resuspension in turbulent flows. *Journal of Aerosol Science*, 32(10), 1175-1200. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850201000489?via%3Dihub>

Binder, C., Feichtinger, C., Schmid, H.-J., Thürey, N., Peukert, W. and Rüde, U. (2006). Simulation of the hydrodynamic drag of aggregated particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1), 155-67. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.045>

Birch, M. E. and Cary, R. A. (1996). Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221-241. Retrieved from <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786829608965393>

Bockhorn, H. and Schäfer, T. (1994). Growth of soot particles in premixed flames by surface reactions. In H. Bockhorn (Ed.), *Soot Formation in Combustion* (Vol. 59, pp. 253-274). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-85167-4>

Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., Deangelo, B. J., ... Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11), 5380-5552. <http://doi.org/10.1002/jgrd.50171>

Bourrous, S. (2014). « Étude du colmatage des filtres THE plans et à petits plis par des agrégats de nanoparticules simulant un aérosol de combustion ». Thèse de doctorat, université de Lorraine.

Bourrous, S., Bouilloux, L., Ouf, F.-X., Appert-Collin, J.-C., Thomas, D., Tampère, L. and Morele, Y. (2014). Measurement of the nanoparticles distribution in flat and pleated filters during clogging. *Aerosol Science and Technology*, 48(4), 392-400. <http://doi.org/10.1080/02786826.2013.878453>

Brasil, A. M., Farias, T. L. and Carvalho, M. G. (1999). A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 30(10), 1379-1389. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850299000269?via%3Dihub>

Braun, A. (2005). Carbon speciation in airborne particulate matter with C (1s) NEXAFS spectroscopy. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 7(11), 1059-65. <http://doi.org/10.1039/b508910g>

Brugière, E. (2012). « Le spectromètre thermophorétique circulaire, un nouvel instrument pour mesurer la thermophorèse : application aux agrégats de suies de morphologie fractale ». Thèse de doctorat, université de Rouen.

Brugière, E., Gensdarmes, F., Ouf, F.-X., Yon, J. and Coppalle, A. (2014). Increase in thermophoretic velocity of carbon aggregates as a function of particle size. *Journal of Aerosol Science*, 76, 87-97. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.06.007>

Brugière, E., Gensdarmes, F., Ouf, F.-X., Yon, J., Coppalle, A. and Boulaud, D. (2013). Design and performance of a new device for the study of thermophoresis: The radial flow thermophoretic analyser. *Journal of Aerosol Science*, 61, 1-12.

Buijs, K., Chavane de Dalmassy, B. and Baumgärtner, E. (1992). *Contaminated smoke: a simulation of the heavy metal containing aerosols from fires in plutonium gloves boxes part II*.

Buijs, K., de Dalmassy, B. C. and Pickering, S. (1989). The dispersion of radioactive aerosols in fires. *Journal of Nuclear Materials*, 166(1-2), 199-207. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311589901906?via%3Dihub>

Butler, K. M. (2002). *A Numerical model for combustion of bubbling thermoplastic materials in microgravity*. National institute of standards and technology.

Butler, K. M., Baum, H. R. and Kashiwagi, T. (1997). Three-dimensional modeling of intumescent behavior in fires. *Fire Safety Science*, 5, 523-534. Retrieved from <http://www.iafss.org/publications/fss/5/523>

Butler, K. M. and Mulholland, G. W. (2004). Generation and transport of smoke components. *Fire Technology*, 40(2), 149-176.
<http://doi.org/10.1023/B:FIRE.0000016841.07530.64>

Byberg, R. L. and Voskian, S. (2011). *Contact angles of polymer solutions on anodized aluminum oxide templates and their effect on nanostructure morphology*. Retrieved from http://www.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-042811-111428/unrestricted/IQP_-_Sahag_Voskian,_Rebecca_Byberg.pdf

Cheng, Y. S., Guilmette, R. A., Zhou, Y., Gao, J., Labone, T., Whicker, J. J. and Hoover, M. D. (2004). Characterization of plutonium aerosol collected during an accident. *Health Physics*, 87(6), 596-605. <http://doi.org/10.1097/01.HP.0000138577.21388.a7>

Cheung, S. C., Yuen, R. K., Yeoh, G. and Cheng, G. W. (2004). Contribution of soot particles on global radiative heat transfer in a two-compartment fire. *Fire Safety Journal*, 39(5), 412-428. <http://doi.org/10.1016/j.firesaf.2004.03.004>

Choi, M. Y., Mulholland, G. W., Hamins, A. and Kashiwagi, T. (1995). Comparisons of the soot volume fraction using gravimetric and light extinction techniques. *Combustion and Flame*, 102(1-2), 161-169.

Choi, S. and Seong, H. (2015). Oxidation characteristics of gasoline direct-injection (GDI) engine soot: Catalytic effects of ash and modified kinetic correlation. *Combustion and Flame*, 162(6), 2371-2389. <http://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.02.004>

Chughtai, A. R., Williams, G. R., Atteya, M. M. O., Miller, N. J. and Smith, D. M. (1999). Carbonaceous particle hydration. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2679-2687.

Davies, C. N. (1973). *Air filtration*.

Delcour, S. (2014). « Étude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particulaires lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires ». Thèse, École nationale des mines de Paris, 2014.

Delcour, S., Hebert, D., Ouf, F.-X., Coppalle, A., Azema, N., Ferry, L., ... Talbaut, M. (2014). Using Particle Imaging Velocimetry for the investigation of fire-induced resuspension. In *Proceedings of the first conference on Aerosol Technology*.

Delcour, S., Herbert, D., Ouf, F.-X., Coppalle, A., Azema, N., Ferry, L., ... Yon, J. (2014). Feasibility of particle imaging velocimetry in cone calorimeter experiments. In *Proceedings of the 11th Symposium on Fire Safety Science*.

Del Fabbro, L. (2001). *Modélisation des écoulements d'air et du colmatage des filtres plissés par des aérosols solides*. Retrieved from http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Formation_recherche/Theses/Theses-soutenues/DSU/Pages/2001-del-fabbro-modelisation-ecoulements-air-colmatage-filtres-plisses-aerosols-solides.aspx#.Va4S7UhOLDA

Del Fabbro, L., Laborde, J., Merlin, P. and Ricciardi, L. (2002). Air flows and pressure drop modelling for different pleated industrial filters. *Filtration & Separation*, 39(1), 34-40.

Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M. (1987). Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling. *Langmuir*, 3(2), 254-259. <http://doi.org/10.1021/la00074a019>

Dorrian, M.-D. and Bailey, M. R. (1995). Particle size distributions of radioactive aerosols measured in workplaces. *Radiat Prot Dosimetry*, 60(2), 119-133. Retrieved from <http://rpd.oxfordjournals.org/content/60/2/119>

Ehara, K., Hagwood, C. and Coakley, K. J. (1996). Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio-Aerosol particle mass analyser. *Journal of Aerosol Science*, 27(2), 217-234.

Eidson, A. F. (1982). Comparison of physical chemical properties of powders and respirable aerosols of industrial mixed uranium and plutonium oxide fuels. *Health Physics*, 42(4), 531-6. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7085295>

El-Leathy, A. M., Kim, C. H., Faeth, G. M. and Xu, F. (2012). Soot surface reactions in high-temperature laminar diffusion flames. *AIAA Journal*. Retrieved from <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/1.3230?journalCode=aiaaj>

Endo, Y., Chen, D. R. and Pui, D. Y. H. (2002). Theoretical consideration of permeation resistance of fluid through a particle packed layer. *Powder Technology*, 124(1-2), 119-126.

- Feng, J. J. and Bertelo, C. A. (2004). Prediction of bubble growth and size distribution in polymer foaming based on a new heterogeneous nucleation model. *Journal of Rheology*, 48(2), 439. <http://doi.org/10.1122/1.1645518>
- Fernandez, Y. and Burghoffer, P. (1995). Radioactive Aerosols Emission in Fires. *Aerosol Science and Technology*, 23(2), 231-238. <http://doi.org/10.1080/02786829508965306>
- Ferry, D., Parent, P., Laffon, C., Marhaba, I., Regier, T. Z., Ouf, F.-X., ... Penanhoat, O. (2015). Physical and chemical properties of aircraft emitted soot particles versus engine thrust in the frame of the MERMOSE campaign: Studies from the macroscale down to the atomic scale by HRTEM, XPS and NEXAFS. In *11th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*. Berkeley, USA.
- Floyd, J., K., O. and O., E. (2014). Soot deposition and gravitational settling modeling and the impact of particle size and agglomeration. *Fire Safety Science*, 11, 174.
- Frenklach, M. (2002). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11), 2028-2037. <http://doi.org/10.1039/b110045a>
- Frenklach, M. and Wang, H. (1991). Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1), 1559-1566. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078406804261?via%3Dihub>
- Frewen, D. (1761). An Account of the case of a young man stupified by the smoke of sea-coal; By Dr. Frewen, of Sussex. *Philosophical Transactions* (1683-1775), 52, 454-456.
- Fritsch, P. and Guillet, K. (2002). Granulometry of aerosols containing transuranium elements in the workplace: an estimate using autoradiographic analysis. *Annals of Occupational Hygiene*, 46(Suppl. 1), 292-295. http://doi.org/10.1093/annhyg/46.suppl_1.292
- Geryes, T., Monsanglant-Louvet, C., Berger, L. and Gehin, E. (2009). Application of the Monte Carlo method to study the alpha particle energy spectra for radioactive aerosol sampled by an air filter. *Health Physics*, 97(2), 125-31. <http://doi.org/10.1097/01.HP.0000348000.29119.e7>
- Girault, M., Le Garrec, J. L., Carvou, E., Mitchell, J. B. A., Jouvard, J. M., Menneveux, J., ... Lavis, L. (2015). Influence of the reactive atmosphere on the formation of nanoparticles in the plasma plume induced by pulsed laser irradiation of metallic targets, *Applied Surface Science*, 374, 132-137. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.090>

Gmachowski, L. (2010). Mobility radius of fractal aggregates growing in the slip regime. *Journal of Aerosol Science*, 41(12), 1152-1158.
<http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.10.004>

Gregory, W. S., Martin, R. A., Smith, P. R. and Fenton, D. E. (1982). Response of HEPA filters to simulated-accident conditions. <http://doi.org/10.2172/5062853>

Gregory, W. S., Martin, R. A., White, B. W., Nichols, B. D., Smith, P. R., Leslie, I. H., ... Blythe, J. P. (1991). Fires in large-scale ventilation systems. *Nuclear Engineering and Design*, 125(3), 337-345. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:A1991FK78600008

Halverson, M. A., Ballinger, M. Y. and Dennis, G. W. (1987). *Combustion aerosols formed during burning of radioactively contaminated materials*. NUREG/CR-4736, PNL-5999.

Hansen, J. and Nazarenko, L. (2004). Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2), 423-428. <http://doi.org/10.1073/pnas.2237157100>

Hayashi, S., Hisaeda, Y., Asakuma, Y., Aoki, H., Miura, T., Yano, H. and Sawa, Y. (1999). Simulation of soot aggregates formed by benzene pyrolysis. *Combustion and Flame*, 117(4), 851-860.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218098001242?via%3Dihub>

Irimeia, C., Ortega, I. K., Carpentier, Y., Ziskind, M., Ouf, F.-X., Salm, F., ... Focsa, C. (2014). Airplane soot chemical composition analysis by laser desorption and secondary ions mass spectrometry. In *International Aerosol Conference*. Busan, Corée du Sud.

Jaramillo, I. C., Gaddam, C. K., Vander Wal, R. L., Huang, C.-H., Levinthal, J. D. and Lighty, J. S. (2014). Soot oxidation kinetics under pressurized conditions. *Combustion and Flame*, 161(11), 2951-2965. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.04.016>

Jaramillo, I. C., Gaddam, C. K., Vander Wal, R. L. and Lighty, J. S. (2015). Effect of nanostructure, oxidative pressure and extent of oxidation on model carbon reactivity. *Combustion and Flame*, 162(5), 1848-1856.
<http://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.12.006>

Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E. and Worsnop, D. R. (2000). Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2), 49-70.
<http://doi.org/10.1080/027868200410840>

Johnson, T. J., Symonds, J. P. R. and Olfert, J. S. (2013). Mass-Mobility measurements using a centrifugal particle mass analyzer and differential mobility spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 47(11), 1215-1225.

<http://doi.org/10.1080/02786826.2013.830692>

Joubert, A., Laborde, J. C., Bouilloux, L., Callé-Chazelet, S. and Thomas, D. (2010). Influence of humidity on clogging of flat and pleated HEPA filters. *Aerosol Science and Technology*, 44(12), 1065-1076. <http://doi.org/10.1080/02786826.2010.510154>

Joubert, A., Laborde, J. C., Bouilloux, L., Chazelet, S. and Thomas, D. (2011). Modelling the pressure drop across HEPA filters during cake filtration in the presence of humidity. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 616-623.

<http://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.033>

Jullien, R. and Botet, R. (1987). *Aggregation and fractal aggregates* (W. S. P. C. P. Ltd, Ed.).

Jung, H., Guo, B., Anastasio, C. and Kennedy, I. M. (2006). Quantitative measurements of the generation of hydroxyl radicals by soot particles in a surrogate lung fluid. *Atmospheric Environment*, 40(6), 1043-1052.

<http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.015>

Kärcher, B. (1998). On the potential importance of sulfur-induced activation of soot particles in nascent jet aircraft exhaust plumes. *Atmospheric Research*, 46(3-4), 293-305.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809597000707?via%3Dihub>

Kärcher, B., Peter, T., Biermann, U. M. and Schumann, U. (1996). The Initial composition of Jet Condensation Trails. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 53(21), 3066-3083.

Kärcher, B. and Yu, F. (2009). Role of aircraft soot emissions in contrail formation. *Geophysical Research Letters*, 36(1), L01804. <http://doi.org/10.1029/2008GL036649>

Kashiwagi, T. and Ohlemiller, T. J. (1982). A study of oxygen effects on nonflaming transient gasification of PMMA and PE during thermal irradiation. *Symposium (International) on Combustion*, 19(1), 815-823.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078482802579?via%3Dihub>

Kennedy, I. M. (1997). Models of soot formation and oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(2), 95-132.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128597000075?via%3Dihub>

Kerr, R.A. (2013). Global warming. Soot is warming the world even more than thought. *Science (New York, N.Y.)*, 339(6118), 382.

<http://doi.org/10.1126/science.339.6118.382>

Kim, J. H., Mulholland, G. W., Kukuck, S. R. and Pui, D. Y. H. (2005). Slip correction measurements of certified PSL nanoparticles using a nanometer differential mobility analyzer (nano-DMA) for Knudsen number from 0.5 to 83. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 110(1), 31.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4849562/>

Kim, S. C., Wang, J., Shin, W. G., Scheckman, J. H. and Pui, D. Y. H. (2009). Structural properties and filter loading characteristics of soot agglomerates. *Aerosol Science and Technology*, 43(10), 1033-1041. <http://doi.org/10.1080/02786820903131081>

Kittelson, D. B. (1998). Engines and nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6), 575-588.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850297100374?via%3Dihub>

Kohler, F. (2012). *Analyse et inertage de prélèvements de suies de kérosène*.

Köylü, Ü. Ö., Faeth, G. M., Farias, T. L. and Carvalho, M. G. (1995). Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100(4), 621-633.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001021809400147K?via%3Dihub>

Kozeny, J. (1927). *Über kapillare Leitung des Wassers im Boden* (1927), Sitzungsber Akad. Wiss., Wien, 136(2a), 271-306.

Ku, B. K. (2010). Determination of the ratio of diffusion charging-based surface area to geometric surface area for spherical particles in the size range of 100-900nm. *Journal of Aerosol Science*, 41(9), 835-847. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.05.008>

Kulkarni, P., Baron, P. A. and Willeke, K. (2011). Aerosol measurement: principles, techniques, and applications: third edition. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications: third edition*. <http://doi.org/10.1002/9781118001684>

Laachachi, A., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J. M. and Leroy, E. (2005). Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Materials Letters*, 59(1), 36-39. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.09.014>

Le Neindre, B. (1993). *Tensions superficielles et interfaciales | Techniques de l'Ingénieur*.

Leskinen, J., Tissari, J., Uski, O., Virén, A., Torvela, T., Kaivosoja, T., ... Jokiniemi, J. (2014). Fine particle emissions in three different combustion conditions of a wood chip-fired appliance – Particulate physico-chemical properties and induced cell death. *Atmospheric Environment*, 86, 129-139. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.012>

Letourneau, P., Mulcey, P. and Vendel, J. (1991). Aerosol penetration inside HEPA filtration media. In *Proceeding of the 21st DOE/NRC nuclear air cleaning conference*. Retrieved from http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:22077207

Letourneau, P., Vendel, J. and Renaudin, V. (1993). Effects of the particle penetration inside the filter medium of the HEPA filter pressure drop. In *Proceedings of the 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference*. Retrieved from http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:25014663

Liati, A., Brem, B. T., Durdina, L., Vögtli, M., Dasilva, Y. A. R., Eggenschwiler, P. D. and Wang, J. (2014). Electron microscopic study of soot particulate matter emissions from aircraft turbine engines. *Environmental Science & Technology*, 48(18), 10975-83. <http://doi.org/10.1021/es501809b>

Lindblad, A., Söderström, J., Nicolas, C., Robert, E. and Miron, C. (2013). A multi purpose source chamber at the PLEIADES beamline at SOLEIL for spectroscopic studies of isolated species: cold molecules, clusters, and nanoparticles. *The Review of Scientific Instruments*, 84(11), 113105. <http://doi.org/10.1063/1.4829718>

Liu, J., Swanson, J. J., Kittelson, D. B., Pui, D. Y. H. and Wang, J. (2013). Microstructural and loading characteristics of diesel aggregate cakes. *Powder Technology*, 241, 244-251. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.028>

Lobo, P., Durdina, L., Smallwood, G. J., Rindlisbacher, T., Siegerist, F., Black, E. A., ... Wang, J. (2015). Measurement of aircraft engine non-volatile PM emissions: results of the aviation-particle regulatory instrumentation demonstration experiment (A-PRIDE) 4 campaign. *Aerosol Science and Technology*, 49(7), 472-484. <http://doi.org/10.1080/02786826.2015.1047012>

Lottin, D. (2013). « Dimensions fractales, morphologie et caractéristiques dimensionnelles 2D et 3D d'agrégats de nanoparticules de suie aéronautique : étude par microscopie électronique en transmission et tomographie électronique ». Thèse de doctorat, université Aix-Marseille.

Lottin, D., Ferry, D., Gay, J.-M., Delhay, D. and Ouf, F.-X. (2013). On methods determining the fractal dimension of combustion aerosols and particle clusters. *Journal of Aerosol Science*, 58, 41-49. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.12.009>

Machuron-Mandard, X. and Madic, C. (1996). Plutonium dioxide particle properties as a function of calcination temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 235(2), 216-224.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838895021221?via%3Dihub>

Mackowski, D. W. (2006). Monte Carlo simulation of hydrodynamic drag and thermophoresis of fractal aggregates of spheres in the free-molecule flow regime. *Journal of Aerosol Science*, 37(3), 242-259.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850204003933?via%3Dihub>

Mädler, L., Lall, A. A. and Friedlander, S. K. (2006). One-step aerosol synthesis of nanoparticle agglomerate films: simulation of film porosity and thickness. *Nanotechnology*, 17(19), 4783-4795. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/17/19/001>

Mandelbrot, B. B. (1983). The Fractal Geometry of Nature. *American Journal of Physics*, 51, 286. <http://doi.org/10.1119/1.13295>

Masiol, M. and Harrison, R. M. (2014). Aircraft engine exhaust emissions and other airport-related contributions to ambient air pollution: A review. *Atmospheric Environment*, 95, 409-455.

Matti Maricq, M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38(11), 1079-1118.

<http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.08.001>

Meakin, P. (1999). A Historical introduction to computer models for fractal aggregates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15(2), 97-117.

<http://doi.org/10.1023/A:1008731904082>

Medalia, A. I. (1967). Morphology of aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(3), 393-404.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979767902676?via%3Dihub>

Medalia, A. I. and Heckman, F. A. (1969). Morphology of aggregates-II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy. *Carbon*, 7(5), 567-582.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622369900293?via%3Dihub>

Megaridis, C. M. and Dobbins, R. (1990). Morphological description of flame-generated materials. *Combustion Science and Technology*, 71(1-3), 95-109.
<http://doi.org/10.1080/00102209008951626>

Messerer, A., Niessner, R. and Pöschl, U. (2003). Thermophoretic deposition of soot aerosol particles under experimental conditions relevant for modern diesel engine exhaust gas systems. *Journal of Aerosol Science*, 34(8), 1009-1021.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850203000818?via%3Dihub>

Mishima, J. and Schwendiman, L. C. (1970). The amount and characteristics of plutonium made airborne under thermal stress. CONF 70 1106-1

Mishima, J., Schwendiman, L. C. and Ayer, J. E. (1978). Increment of Analysis: an estimate of airborne release of plutonium from babcock and Wilcox plant as a result of severe wind hazard and earthquake, USNRC, PNL-2812.

Mitchell, J. B. A., Legarrec, J. L., Saidani, G., Lefevre, F. and Di Stasio, S. (2013). Synchrotron radiation studies of additives in combustion, III: Ferrocene. *Energy and Fuels*, 27(8), 4891-4898. <http://doi.org/10.1021/ef400758a>

Mitchell, J. B. A. and Miller, D. J. M. (1989). Studies of the effects of metallic and gaseous additives in the control of soot formation in diffusion flames. *Combustion and Flame*, 75(1), 45-55.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010218089900862?via%3Dihub>

Mitchell, J. B. A., Miller, D. J. M. and Sharpe, M. (1990). The Use of additives in the control and elucidation of soot formation. *Combustion Science and Technology*, 74(1-6), 63-66. <http://doi.org/10.1080/00102209008951680>

Mocho, V. M. and Ouf, F.-X. (2011). Clogging of industrial pleated high efficiency particulate air (HEPA) filters in the event of fire. *Nuclear Engineering and Design*, 241(5), 1785-1794. <http://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.01.036>

Mocho, V. and Ouf, F.-X. (2011). Clogging of industrial pleated high efficiency particulate air (HEPA) filters in the event of fire in a confined and ventilated facility. *Filtration*, 11(3), 164-169.

Mysak, E. R., Starr, D. E., Wilson, K. R. and Bluhm, H. (2010). Note: A combined aerodynamic lens/ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy experiment for the on-stream investigation of aerosol surfaces. *The Review of Scientific Instruments*, 81(1), 016106. <http://doi.org/10.1063/1.3276714>

- Neeft, J. (1997). Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel*, 76(12), 1129-1136.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236197001191?via%3Dihub>
- Novick, V. J., Monson, P. R. and Ellison, P. E. (1992). The effect of solid particle mass loading on the pressure drop of HEPA filters. *Journal of Aerosol Science*, 23(6), 657-665.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002185029290032Q?via%3Dihub>
- Olfert, J. S. and Collings, N. (2005). New method for particle mass classification-the Couette centrifugal particle mass analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 36(11), 1338-1352. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.03.006>
- Ortega, I. K., Chazallon, B., Carpentier, Y., Irimea, C., Focsa, C., Ouf, F.-X., ... Yon, J. (2015). Structure and composition of air-plane soots and surrogates analyzed by Raman spectroscopy and Laser/Ions desorption mass spectrometry. In *European Geosciences Union-General Assembly*. Vienne, Autriche.
- Ouf, F.-X. (2006). « Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie ». Thèse de doctorat, université de Rouen.
- Ouf, F.-X., Barreda, F. A., Coppalle, A., Ferry, D., Liu, X. J., Marcillaud, B., ... Yon, J. (2013). X-ray study of freshly emitted carbonaceous nano-aerosols by synchrotron radiation. In *European Aerosol Conference*. Prague, République tchèque.
- Ouf, F.-X., Brugière, E., Ferry, D. and Pontreau, S. (2012). Characterization of aerosols produced by a commercial combustion aerosol generator MiniCASTTM 5201: EC/TC, size distribution, morphology and optical properties. In *European Aerosol Conference*. Grenada, Espagne.
- Ouf, F.-X., Coppalle, A., Vendel, J., Weill, M. and Yon, J. (2006). Determination of the effective density of fractal aggregates by serial analyses of electrical mobility and aerodynamic diameter. In *International Aerosol Conference*. Saint Paul, USA.
- Ouf, F.-X., Coppalle, A., Yon, J. and Vendel, J. (2008). Measurement of the mass specific extinction coefficient of acetylene, toluene and polymethyl methacrylate soot particles in visible and near-infrared wavelengths. *Fire Safety Science*, 9, 231-240. Retrieved from <http://www.iafss.org/publications/fss/9/231>
- Ouf, F.-X., Delhay, D., Ferry, D., Gaffié, D., Guin, C., Marhaba, I., ... Vandestoc, A. (2015). The MERMOSE project: characterization of particulates emissions of a commercial

aircraft engine: from combustion chamber to complete engine. In *11th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*. Berkeley, USA.

Ouf, F.-X., Peillon, S. et Salm, F. (2015). *Émissions particulières d'un foyer tubulaire représentatif du moteur aéronautique SAM-146 – Rapport d'essais des expérimentations réalisées sur le banc M1 de l'ONERA dans le cadre du projet MERMOSE*.

Ouf, F.-X. and Sillon, P. (2009). Charging efficiency of the electrical low pressure impactor's corona charger: influence of the fractal morphology of nanoparticle aggregates and uncertainty analysis of experimental results. *Aerosol Science and Technology*, 43(7), 685-698. <http://doi.org/10.1080/02786820902878245>

Ouf, F.-X., Vallières, C., Ribeyre, Q. and Salm, F. (2015). Water uptake by soot emitted during industrial fires: experimental results and application of a coupled multi-molecular adsorption/capillary condensation model. In *11th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*.

Ouf, F.-X., Vendel, J., Coppalle, A., Weill, M. and Yon, J. (2008). Characterization of soot particles in the plumes of over-ventilated diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 180(4), 674-698.

Ouf, F.-X., Vendel, J. et Yon, J. (2008). Relations liant les caractéristiques bidimensionnelles aux caractéristiques tridimensionnelles des agrégats de suie. In *23^e Congrès français sur les aérosols*. Paris, France.

Ouf, F.-X., Yon, J., Ausset, P., Coppalle, A. and Maillé, M. (2010). Influence of sampling and storage protocol on fractal morphology of soot studied by transmission electron microscopy. *Aerosol Science and Technology*, 44(11), 1005-1017. <http://doi.org/10.1080/02786826.2010.507228>

Ouf, F.-X., Yon, J. et Frébourg, G. (2011). *Visualisation d'agrégats de nanoparticules par tomographie en microscopie électronique à transmission : de la 2D à la 3D*. In *26^e Congrès français sur les aérosols*. Paris, France.

Ouf, F.-X., Delcour, S., Azema, N., Coppalle, A., Ferry, L., Gensdarmes, F., ... Yon, J. (2013). Contribution to the study of particle resuspension kinetics during thermal degradation of polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 298-307. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.060>

Ouf, F.-X., Mocho, V.-M., Pontreau, S., Wang, Z., Ferry, D. and Yon, J. (2014). Clogging of industrial high efficiency particulate air (HEPA) filters in case of fire: from analytical to large-scale experiments. *Aerosol Science and Technology*, 48(9), 939-947. <http://doi.org/10.1080/02786826.2014.947022>

Ouf, F.-X., Mocho, V.-M., Pontreau, S., Wang, Z., Ferry, D. and Yon, J. (2015). Physicochemical properties of aerosol released in the case of a fire involving materials used in the nuclear industry. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 340-349. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.043>

Park, K., Kittelson, D. B., Zachariah, M. R. and McMurry, P. H. (2004). Measurement of inherent material density of nanoparticle agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(2/3), 267-272. <http://doi.org/10.1023/B:NANO.0000034657.71309.e6>

Penicot, P., Thomas, D., Contal, P., Leclerc, D. and Vendel, J. (1999). Clogging of HEPA fibrous filters by solid and liquid aerosol particles: an experimental study. *Filtration & Separation*, 36(2), 59-64. Retrieved from \\Pietrain\dfs\DB Procite 5\DB_usager\Documents électroniques\Techniques d'élevage\Projet 183\183-77.pdf

Pickering, S. (1986). A mechanism for the resuspension of particles from burning plexiglas. *Journal of Aerosol Science*, 17(3), 602-607. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021850286901692?via%3Dihub>

Pickering, S. (1987). Resuspension of uranium-plutonium oxide particles from burning plexiglas. *Journal of Aerosol Science*, 18(6), 927-930. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021850287901583?via%3Dihub>

Pierce, F., Sorensen, C. M. and Chakrabarti, A. (2006). Computer simulation of diffusion-limited cluster-cluster aggregation with an Epstein drag force. *Physical Review E*, 74(2), 021411. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.021411>

Popovicheva, O. B., Persiantseva, N. M., Lukhovitskaya, E. E., Shonija, N. K., Zubareva, N. A., Demirdjian, B., ... Suzanne, J. (2004). Aircraft engine soot as contrail nuclei. *Geophysical Research Letters*, 31(11). <http://doi.org/10.1029/2003GL018888>

Popovicheva, O. B., Persiantseva, N. M., Tishkova, V., Shonija, N. K. and Zubareva, N.A. (2008). Quantification of water uptake by soot particles. *Environmental Research Letters*, 3(2), 025009. <http://doi.org/10.1088/1748-9326/3/2/025009>

Pourprix, M. (1997). Electrical mobility selector of charged particles, US Patent, 5, 592,096.

Quintiere, J. G. (1998). A Review of experiments on the airborne release of simulated radioactive compounds from fire. *Fire Technology*, 34(4), 307-324.

<http://doi.org/10.1023/A:1015314510914>

R'mili, B., Le Bihan, O. L. C., Dutouquet, C., Aguerre-Charriol, O. and Frejafon, E. (2013). Particle sampling by TEM grid filtration. *Aerosol Science and Technology*, 47(7), 767-775. <http://doi.org/10.1080/02786826.2013.789478>

Ravagnan, L., Mazza, T., Bongiorno, G., Devetta, M., Amati, M., Milani, P., ... Rudolf, P. (2011). sp hybridization in free carbon nanoparticles-presence and stability observed by near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 47(10), 2952-4.

<http://doi.org/10.1039/c0cc03778h>

Reeks, M. W. and Hall, D. (2001). Kinetic models for particle resuspension in turbulent flows: theory and measurement. *Journal of Aerosol Science*, 32(1), 1-31.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002185020000063X?via%3Dihub>

Renard, J.-B., Dulac, F., Berthet, G., Lurton, T., Vignelles, D., Jégou, F., ... Daugeron, D. (2015). LOAC: a small aerosol optical counter/sizer for ground-based and balloon measurements of the size distribution and nature of atmospheric particles-Part 1: principle of measurements and instrument evaluation. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 8(1), 1203-1259. <http://doi.org/10.5194/amtd-8-1203-2015>

Rhodes, J., Smith, C. and Stec, A. A. (2011). Characterisation of soot particulates from fire retarded and nanocomposite materials, and their toxicological impact. *Polymer Degradation and Stability*, 96(3), 277-284.

<http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.002>

Ribeyre, Q., Grévillet, G., Charvet, A., Vallières, C. and Thomas, D. (2014). Modelling of water adsorption-condensation isotherms on beds of nanoparticles. *Chemical Engineering Science*, 113, 1-10. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2014.03.027>

Ritrievi, K. E., Longwell, J. P. and Sarofim, A. F. (1987). The effects of ferrocene addition on soot particle inception and growth in premixed ethylene flames. *Combustion and Flame*, 70(1), 17- 31.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010218087901568?via%3Dihub>

Roessler, D. M. and Faxvog, F. R. (1980). Optical properties of agglomerated acetylene smoke particles at 05145- μm and 106- μm wavelengths. *Journal of the Optical Society of America*, 70(2), 230. <http://doi.org/10.1364/JOSA.70.000230>

Rosner, D. E., Mackowski, D. W. and Garcia-Ybarra, P. (1991). Size- and structure-insensitivity of the thermophoretic transport of aggregated "soot" particles in gases. *Combustion Science and Technology*, 80(1-3), 87-101.

<http://doi.org/10.1080/00102209108951778>

Sagot, B., Antonini, G. and Buron, F. (2009). Annular flow configuration with high deposition efficiency for the experimental determination of thermophoretic diffusion coefficients. *Journal of Aerosol Science*, 40(12), 1030-1049.

<http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.09.009>

Sakano, T., Otani, Y., Namiki, N. and Emi, H. (2000). Particle collection of medium performance air filters consisting of binary fibers under dust loaded conditions. *Separation and Purification Technology*, 19(1-2), 145-152.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586699000866?via%3Dihub>

Schmid, J., Grob, B., Niessner, R. and Ivleva, N. P. (2011). Multiwavelength Raman microspectroscopy for rapid prediction of soot oxidation reactivity. *Analytical Chemistry*, 83(4), 1173-9. <http://doi.org/10.1021/ac102939w>

Schmidt, E. and Löffler, F. (1990). Preparation of dust cakes for microscopic examination. *Powder Technology*, 60(2), 173-177.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003259109080141K?via%3Dihub>

Schumann, U. (1996). *Nucleation and Atmospheric Aerosols* 1996. Elsevier.

<http://doi.org/10.1016/B978-008042030-1/50069-X>

Scorah, M. J. (2005). « Experimental and modelling investigation of a novel tetrafunctional initiator in free radical polymerization ». Thèse de doctorat, Canada.

Seong, H. J. and Boehman, A. L. (2012). Studies of soot oxidative reactivity using a diffusion flame burner. *Combustion and Flame*, 159(5), 1864-1875.

<http://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.01.009>

Siegel, D. J., Hector, L. G. and Adams, J. B. (2002). Adhesion, stability, and bonding at metal/metal-carbide interfaces: Al/WC. *Surface Science*, 498(3), 321-336.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801018118?via%3Dihub>

Smekens, A., Godoi, R. H. M., Berghmans, P. and Van Grieken, R. (2005). Characterisation of Soot Emitted by Domestic Heating, Aircraft and Cars Using Diesel or Biodiesel. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52(1), 45-62.

<http://doi.org/10.1007/s10874-005-6903-7>

Smekens, A., Vervoort, M., Pauwels, J., Berghmans, P., van Espen, P. and van Grieken, R. (1999). Morphological analysis of individual soot aggregates with known aerodynamic diameter by TEM. *Journal of Aerosol Science*, 30, S909-S910.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850299804650?via%3Dihub>

Sorensen, C. M. (2011). The Mobility of fractal aggregates: a review. *Aerosol Science and Technology*, 45(7), 765-779. <http://doi.org/10.1080/02786826.2011.560909>

Stec, A. A. and Hull, T. R. (2011). Assessment of the fire toxicity of building insulation materials. *Energy and Buildings*, 43(2-3), 498-506.

<http://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.10.015>

Stec, A., Hull, R., Blomqvist, P. and Simonson-McNamee, M. (2010). Large-scale generation and characterisation of fire effluents. *Fire Toxicity*, 461-514.

<http://doi.org/10.1533/9781845698072.4.461>

Stoliarov, S. I., Crowley, S., Walters, R. N. and Lyon, R. E. (2010). Prediction of the burning rates of charring polymers. *Combustion and Flame*, 157(11), 2024-2034.

<http://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.03.011>

Stoliarov, S. I. and Lyon, R. E. (2008). *Thermo-kinetic model of burning*. Retrieved from DOT/FAA/AR-TN08/17, Technical Note, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration. <http://www.fire.tc.faa.gov/reports/reports.asp>

Stoliarov, S. I., Safronava, N. and Lyon, R. E. (2009). The effect of variation in polymer properties on the rate of burning. *Fire and Materials*, 33(6), 257-271.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fam.1003>

Sublemontier, O., Nicolas, C., Aureau, D., Patanen, M., Kintz, H., Liu, X., ... Miron, C. (2014). X-ray photoelectron spectroscopy of isolated nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(19), 3399-3403. <http://doi.org/10.1021/jz501532c>

Suzanne, J., Ferry, D., Popovitcheva, O. and Shonija, N. K. (2003). Ice nucleation by kerosene soot under upper tropospheric conditions. *Canadian Journal of Physics*, 81(1-2), 423-429. <http://doi.org/10.1139/p03-004>

Suzuki, S., Kuwana, K. and Dobashi, R. (2009). Effect of particle morphology on thermophoretic velocity of aggregated soot particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(21-22), 4695-4700.

<http://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.05.017>

Svensson, C. R., Ludvigsson, L., Mueller, B. O., Eggersdorfer, M. L., Deppert, K., Bohgard, M., ... Rissler, J. (2015). Characteristics of airborne gold aggregates generated by spark discharge and high temperature evaporation furnace: mass-mobility relationship and surface area. *Journal of Aerosol Science*, 87, 38-52.

<http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.05.004>

Tanaka, T. J. and Nowlen, S. P. (2001). Results and Insights on the Impact of Smoke on Digital Instrumentation and Control (NUREG/CR-6597). Retrieved from <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/nuregs/contract/cr6597/#pub-info>

Thomas, D., Ouf, F.-X., Gensdarmes, F., Bourrous, S. and Bouilloux, L. (2014). Pressure drop model for nanostructured deposits. *Separation and Purification Technology*, 138, 144-152. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.032>

Thomas, D., Penicot, P., Contal, P., Leclerc, D. and Vendel, J. (2001). Clogging of fibrous filters by solid aerosol particles, experimental and modelling study. *Chemical Engineering Science*, 56(11), 3549-3561.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250901000410?via%3Dihub>

Tsai, T. H., Li, M. J., Shih, I. Y., Jih, R. and Wong, S. C. (2001). Experimental and numerical study of autoignition and pilot ignition of PMMA plates in a cone calorimeter. *Combustion and Flame*, 124(3), 466-480.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218000002194?via%3Dihub>

Vander Wal, R. L., Bryg, V. M. and Hays, M. D. (2011). XPS analysis of combustion aerosols for chemical composition, surface chemistry, and carbon chemical state. *Analytical Chemistry*, 83(6), 1924-1930. <http://doi.org/10.1021/ac102365s>

Van-Hulle, P., Talbaut, M., Weill, M. and Coppalle, A. (2002). Inversion method and experiment to determine the soot refractive index: application to turbulent diffusion flames. *Measurement Science and Technology*, 13(3), 375-382.

<http://doi.org/10.1088/0957-0233/13/3/320>

Van Poppel, L. H., Friedrich, H., Spinsby, J., Chung, S. H., Seinfeld, J. H. and Buseck, P. R. (2005). Electron tomography of nanoparticle clusters: Implications for atmospheric lifetimes and radiative forcing of soot. *Geophysical Research Letters*, 32(24), 1-4. <http://doi.org/10.1029/2005GL024461>

Washburn, E. W. (1921). The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17(3), 273-283. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>

Wattieaux, G., Lecerf, P., Meyer, L., Boufendi, L., Leconte, Y., Sublemontier, O., ... Ouf, F. X. (2011). On Line characterization of sic nanoparticles produced by laser pyrolysis. *Journal of Physics: Conference Series*, 304(1), 012021. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012021>

Wayne, D., Martinez, C., Bluhm, B., Gallimore, D., Dyke, J., D., S. and Neuman, A. (2008). *Characterization of plutonium oxide powders. Actinide Research Quarterly* (1st/2nd Quarter), 18-23.

Wen, J. X., Huang, L. Y. and Roberts, J. (2001). The effect of microscopic and global radiative heat exchange on the field predictions of compartment fires. *Fire Safety Journal*, 36(3), 205-223. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379711200000588?via%3Dihub>

Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K. H., Saathoff, H. and Weinbruch, S. (2003). Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1347-1370. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850203003604?via%3Dihub>

Wichman, I. S. (1986). A model describing the steady-state gasification of bubble-forming thermoplastics in response to an incident heat flux. *Combustion and Flame*, 63(1-2), 217-229. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010218086901227?via%3Dihub>

Wilson, K. R., Zou, S., Shu, J., Rühl, E., Leone, S. R., Schatz, G. C. and Ahmed, M. (2007). Size-Dependent angular distributions of low-energy photoelectrons emitted from NaCl Nanoparticles. *Nano Letters*, 7(7), 2014-2019. <http://doi.org/10.1021/nl070834g>

Yang, D., Xu, Z., Liu, C. and Wang, L. (2010). Experimental study on the surface characteristics of polymer melts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367(1-3), 174-180. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.008>

Yon, J. (2014). *Contribution au développement de la métrologie des agrégats de nanoparticules et à la caractérisation de suie*. HDR, université de Rouen.

Yon, J., Bellivier, A., Ouf, F.-X., Bescond, A., Dreuille, N., Decoster, L., ... Ledur, D. (2015). *Étude expérimentale de la réponse du PPS Pegasor à la nature et au diamètre des agrégats de suie*. In *30^e Congrès français sur les aérosols*. Paris, France.

Yon, J., Bescond, A. and Ouf, F.-X. (2015). A simple semi-empirical model for effective density measurements of fractal aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 87, 28-37. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.05.003>

Yon, J., Liu, F., Bescond, A., Caumont-Prim, C., Rozé, C., Ouf, F.-X. and Coppalle, A. (2014). Effects of multiple scattering on radiative properties of soot fractal aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133, 374-381.

Yon, J., Ouf, F.-X., Coppalle, A. et Talbaut, M. (2010). *Étude de la cinétique d'agglomération des nanoparticules et de leurs propriétés morphologiques à l'aide d'un code DLCA*. In *25^e Congrès français sur les aérosols*. Paris, France.

Zhang, R., Khalizov, A. F., Pagels, J., Zhang, D., Xue, H. and McMurry, P. H. (2008). Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(30), 10291-10296. <http://doi.org/10.1073/pnas.0804860105>

Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Kolb, C. E., ... Davidovits, P. (2004). Numerical characterization of particle beam collimation: part II integrated aerodynamic-lens-nozzle system. *Aerosol Science and Technology*, 38(6), 619-638. Retrieved from <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820490479833#>.
Va-fREhOLDA



Collection HDR

Mémoire d'habilitation à diriger des recherches

Impact des aérosols émis lors d'un incendie sur le confinement des installations nucléaires

HDR de l'université de Rouen
soutenue le 5 février 2016

Par François-Xavier OUF,
Laboratoire de physique et de métrologie des aérosols
(IRSN/PSN-RES/SCA/LPMA)

L'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) est un organisme public d'expertise et de recherche pour la sûreté nucléaire et la radioprotection. Il intervient comme expert en appui aux autorités publiques. Il exerce également des missions de service public qui lui sont confiées par la réglementation. Il contribue notamment à la surveillance radiologique du territoire national et des travailleurs, à la gestion des situations d'urgence et à l'information du public. Il met son expertise à la disposition de partenaires et de clients français ou étrangers.

ISBN 978-2-9545237-9-8

Siège social

31, avenue de la Division Leclerc

92260 Fontenay-aux-Roses

RCS Nanterre B 440 546 018

Téléphone +33 (0) 1 58 35 88 88

Courrier

BP 17 - 92262 Fontenay-aux-Roses Cedex

Site internet www.irsn.fr

IRSN

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE