



## Utilisation d'un cône calorimètre à atmosphère contrôlée pour fournir les données pour la modélisation de la toxicité des fumées

D. MARQUIS<sup>1</sup>, E. GUILLAUME<sup>1</sup>, A. CAMILLO<sup>1</sup>, M. PAVAGEAU<sup>2</sup>, T. ROGAUME<sup>3</sup>

1 - Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE),

2 - École des Mines d'Albi (EMAC),

3 - Institut PPrime, CNRS UPR 3346, Poitiers



GDR Feux – LNE Paris

# Contexte

Le développement de ISI et les évolutions réglementaires dans le transport et le bâtiment

➡ Introduction à l'évaluation de la toxicité à partir d'outil numérique

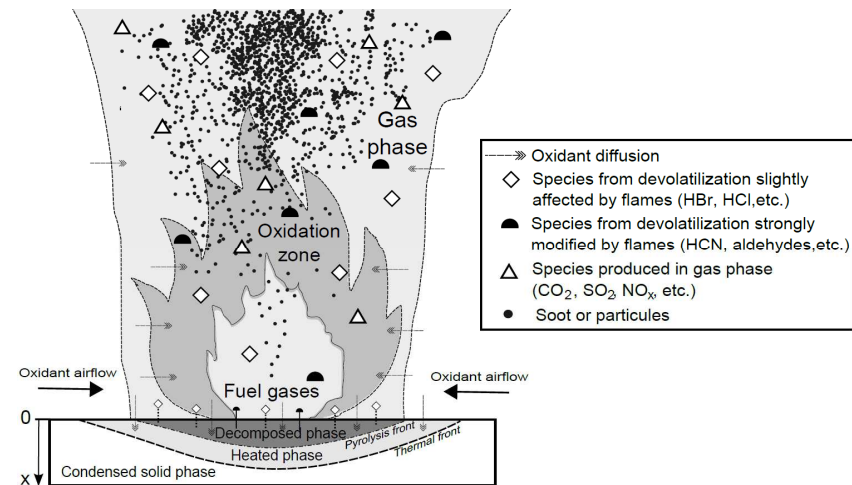
Évaluation de la toxicité est un travail très complexe, notamment en raison de difficultés à fournir les matériaux présents dans un incendie :

- La toxicité n'est pas une caractéristique matériau.
- Le dégagement d'espèces chimiques toxiques dépend de nombreux facteurs: des conditions de ventilation, des conditions thermiques, etc
- Un manque de connaissances sur la cinétique de dégagement des gaz toxiques.

# Comment prendre en compte la toxicité?

Solution : Approche détaillée de la pyrolyse

Nécessite une parfaite connaissance des caractéristiques physico-chimiques des matériaux.



Alternative : Prescrire un terme de production d'espèces gazeuses toxiques (de façon similaire à HRR imposé par exemple)

## Réprésentation matricielle

Exemple : Approche développée dans le Groupe de travail toxicité (GTtox) (18 partenaires - LNE leader)

<u>Matériau M</u>	Feu Couvant (SF)	Feu Ventilé (WVF)	Feu Post Flashover (PFF)
CO	CO <sub>SF</sub>	CO <sub>WVF</sub>	CO <sub>PFF</sub>
CO <sub>2</sub>	CO <sub>2 SF</sub>	CO <sub>2 WVF</sub>	CO <sub>2 PFF</sub>
HCN	HCN <sub>SF</sub>	HCN <sub>WVF</sub>	HCN <sub>PFF</sub>
HCl	HCl <sub>SF</sub>	HCl <sub>WVF</sub>	HCl <sub>PFF</sub>
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2 SF</sub>	NO <sub>2 WVF</sub>	NO <sub>2 PFF</sub>

# Comment prendre en compte la toxicité?

## ■ Détermination des matrices

- ✓ Littérature
- ✓ ISO 19706 : 2007
  - Stades de développement de feu et ratios CO / CO<sub>2</sub> associés
- ✓ ISO 19703 : 2005 (*"Generation and analysis of toxic gases in fire – Calculation of species yields, equivalence ratios and combustion efficiency in experimental fires"*) : guide pour le calcul de taux théoriques
- ✓ ISO/TS 19700 : four Purser
- ✓ ISO 5660 / ISO 19702 : Cône calorimètre + FTIR
- ✓ Essais grandeur

# Comment prendre en compte la toxicité?

## Approche proposée

$$\begin{bmatrix} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{X}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} \Big|_{Y_{O_2,1}}^{\dot{q}''_{i,1}} & x_{12} \Big|_{Y_{O_2,1}}^{\dot{q}''_{i,2}} & \cdots & x_{1n} \Big|_{Y_{O_2,1}}^{\dot{q}''_{i,n}} \\ x_{21} \Big|_{Y_{O_2,2}}^{\dot{q}''_{i,1}} & x_{22} \Big|_{Y_{O_2,2}}^{\dot{q}''_{i,2}} & \cdots & x_{2n} \Big|_{Y_{O_2,2}}^{\dot{q}''_{i,n}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} \Big|_{Y_{O_2,m}}^{\dot{q}''_{i,1}} & x_{m2} \Big|_{Y_{O_2,m}}^{\dot{q}''_{i,2}} & \cdots & x_{mn} \Big|_{Y_{O_2,m}}^{\dot{q}''_{i,n}} \end{bmatrix}$$

- Prise en compte de l'influence de l'éclairement énergétique et de la concentration en dioxygène sur la variable étudiée  $x$ ,
- Méthode peut être étendue à d'autres bancs d'essais (i.e. ISO TS/19700) et les variables peuvent être modifiées (par ex : température à la place de l'éclairement au four tubulaire)

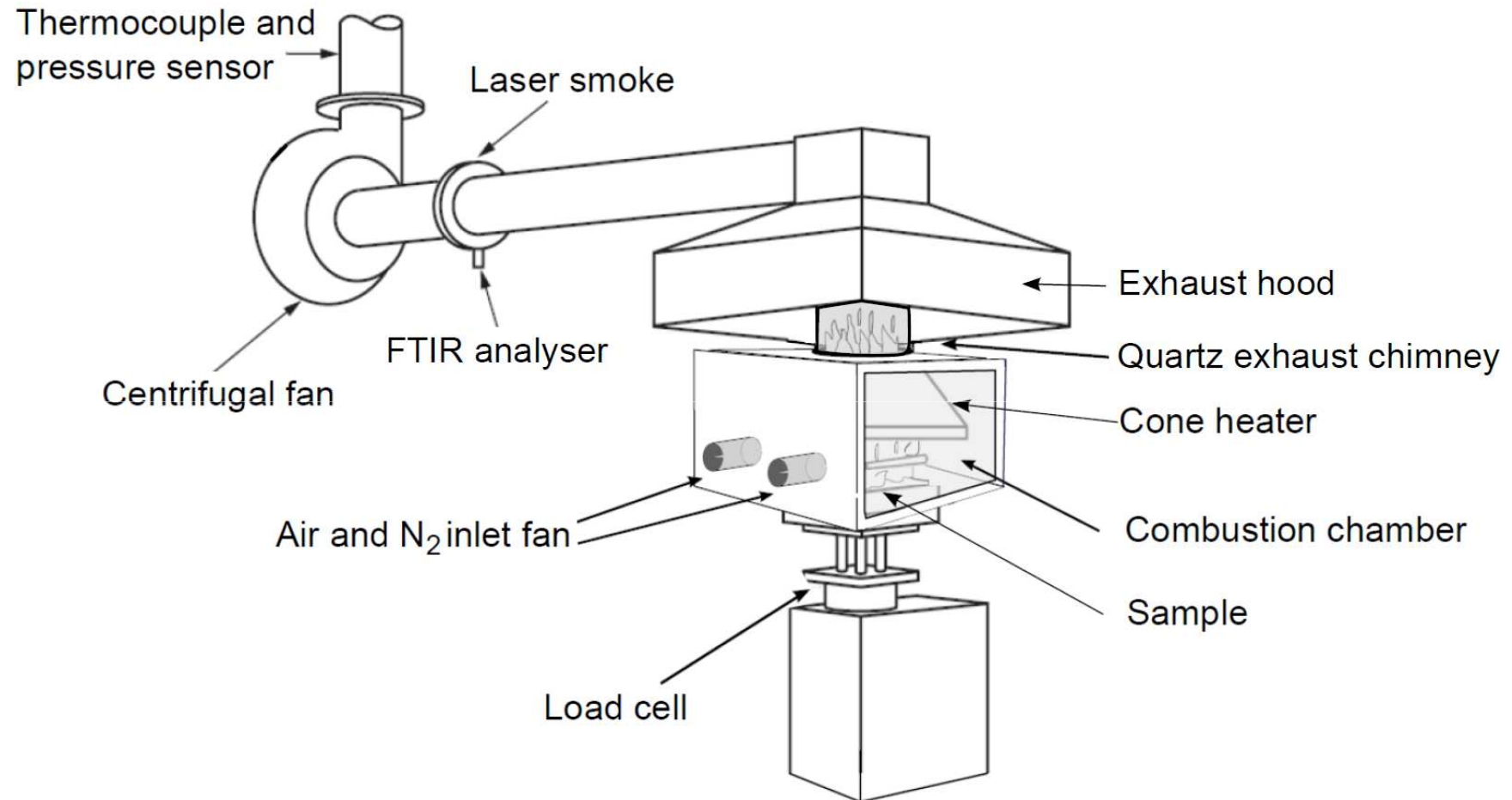
# Comment prendre en compte la toxicité?

Nécessité de produire des données de chaleur et des gaz dégagés par la combustion de matériaux et de produits en fonction de la concentration en oxygène et l'éclairement énergétique incident

Cône calorimètre à atmosphère contrôlée a été développé avec cette capacité par Babrauskas à la fin de années 80

Dispositif peut être couplé avec un analyseur de gaz IRTF pour étudier les processus de dégradation thermique et le dégagement d'espèces chimiques en simultanée

# Cône calorimètre à atmosphère contrôlée



# Cône calorimètre à atmosphère contrôlée

## Avantages

- Simple à utiliser
- Large gamme d'éclairement et de concentration d'oxygène
- Analyse des effets « matériaux » et des transferts de chaleur au sein du matériau
- Données vectorielles en fonction du temps

## Inconvénients

- Dilution importante des gaz au niveau du conduit d'évacuation
- Hypothèse d'homogénéité du mélange gazeux dans la chambre de combustion
- Possibilité d'oxydation des produits de combustion entre la chambre de combustion et le point de prélèvement
  - ✓ Pourrait être réduit par une cheminée appropriée
  - ✓ Difficulté d'obtenir un large éventail du rapport d'équivalence
- Manque de données sur la répétabilité et de reproductibilité



# Données mesurées pour les gaz (1)

- Taux de production totaux d'une espèce gazeuse par unité de combustible brûlée (kg/kg)

$$Y_i = \int_{t=t_0}^{t_f} y_i(t) dt = \frac{G_i}{W}$$

$$W = S \sum_{t=t_0}^{t_f} \dot{m}''(t) \cdot \Delta t$$

$$G_i = S \sum_{t=t_0}^{t_f} \dot{g}_i''(t) \cdot \Delta t$$

- Cinétique du taux de production par unité de combustible brûlée (kg/kg)

$$y_i(t) = \dot{g}_i''(t) / \dot{m}''(t)$$

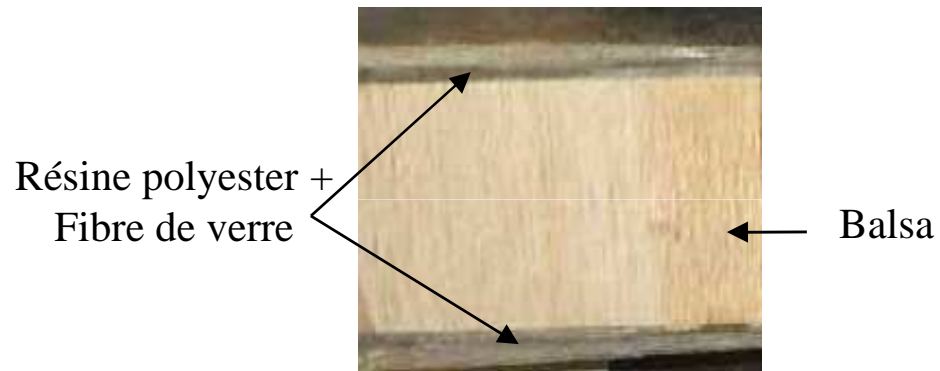
- Vitesse de production d'une espèce gazeuse par unité de surface ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$$\dot{g}_i'' = \frac{X_i \cdot \dot{V}}{S} \cdot \frac{M_i}{V_m}$$

## Données mesurées pour les gaz (2)

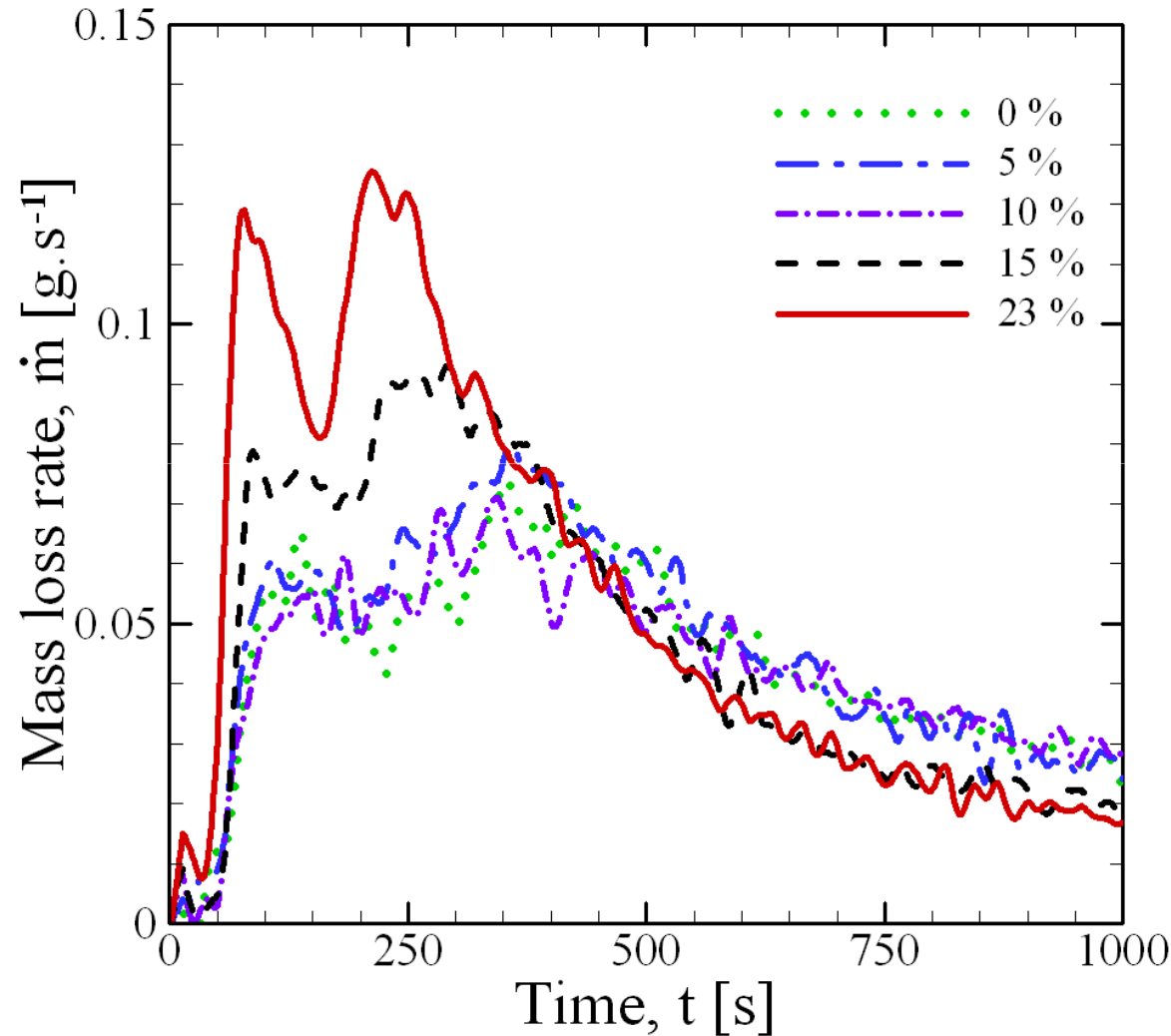
$Y_i$	yield of product $i$ per unit mass burned ( $g.g^{-1}$ ),
$y_i(t)$	temporal evolution of yield of product $i$ per unit mass burned ( $g.g^{-1}$ ) (kinetic yield),
$W$	total mass of the burned solid specimen ( $g$ ),
$G_i$	total mass of gas $i$ generated during the specimen devolatilization ( $g$ ),
$t_0$	time (s) when the specimen is exposed to the heat source,
$t_f$	time (s) of the end of the gaseous product generation,
$\Delta t$	time interval (s),
$\dot{m}''(t)$	mass loss rate of the specimen ( $g.m^{-2}.s^{-1}$ ) at the time $t$
$\dot{g}_i''(t)$	mass-flow rate of gaseous product $i$ at the time $t$ ( $g.m^{-2}.s^{-1}$ )
$S$	exposed surface ( $m^2$ )
$\dot{V}$	volumetric flow rate of the gaseous product in the exhaust line ( $l.s^{-1}$ ),
$M_i$	molar mass of the product species $i$ ( $g mol^{-1}$ ),
$X_i$	volumetric fraction of the species $i$
$V_m$	molar volume

# Exemple de matériau testé



# Exemple de données produites (1)

Vitesse de perte de masse pour un éclairage de 50 kW/m<sup>2</sup>

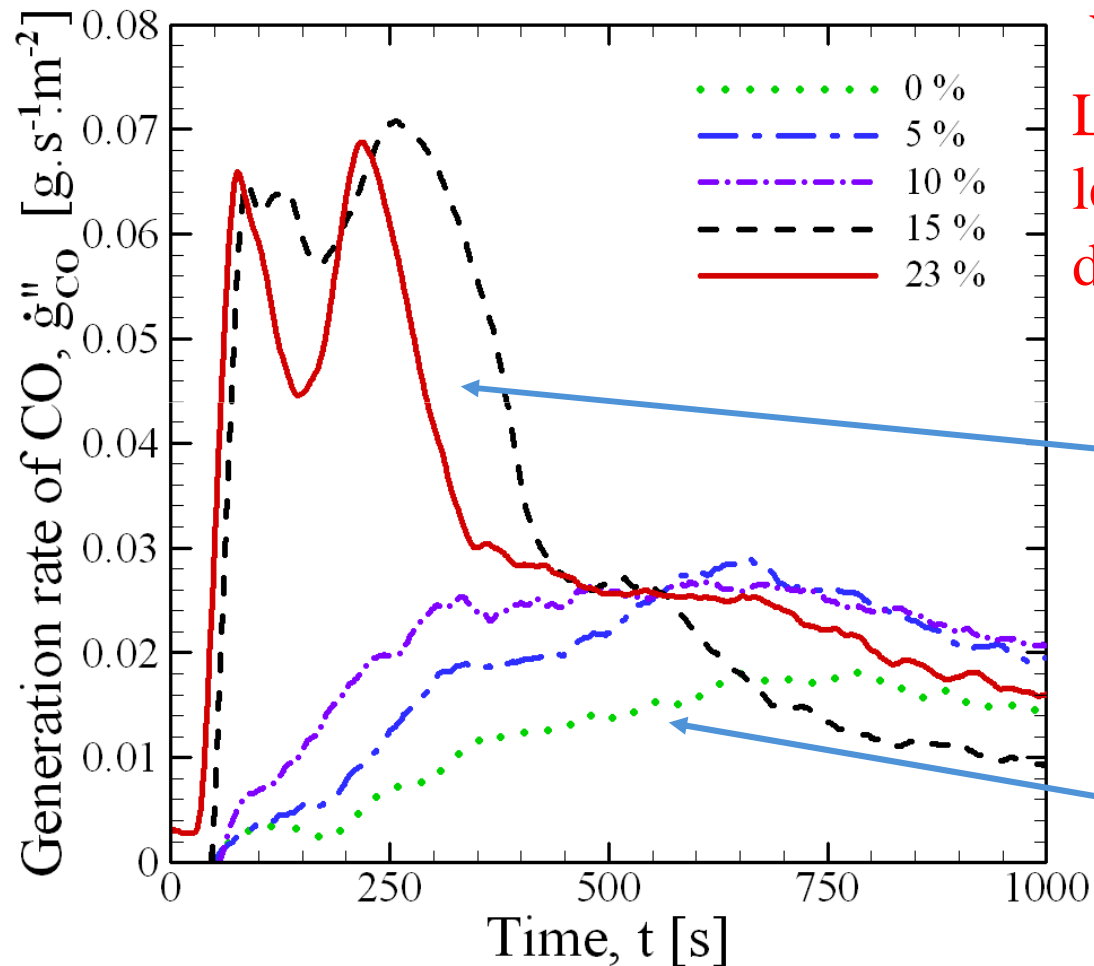


$Y_{O_2} < 10\%$

- Oxydation de la phase solide devient négligeable
- Uniquement de la thermolyse

## Exemple de données produites (2)

Taux de production du CO par unité de surface pour un éclairage de 50 kW/m<sup>2</sup>



$Y_{O_2} < 10\%$

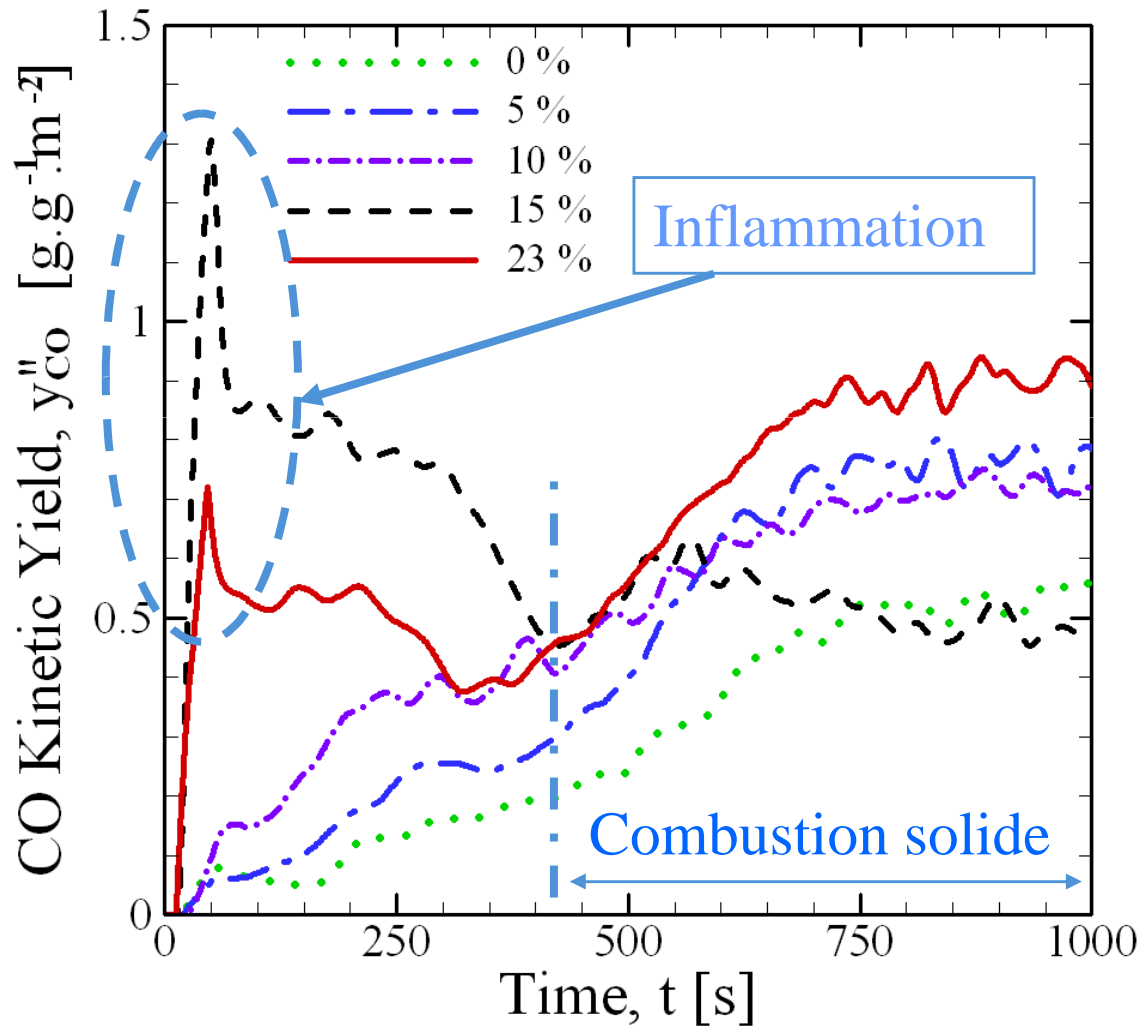
La cinétique est altérée car le mécanisme réactionnel de décomposition est modifiée

CO issu de la combustion en phase gazeuse + décomposition de la phase solide

CO issu de la décomposition du matériau

# Exemple de données produites (3)

Cinétique du taux de production du CO par unité de combustible brûlée et par unité de surface pour un éclairage de 50 kW/m<sup>2</sup>

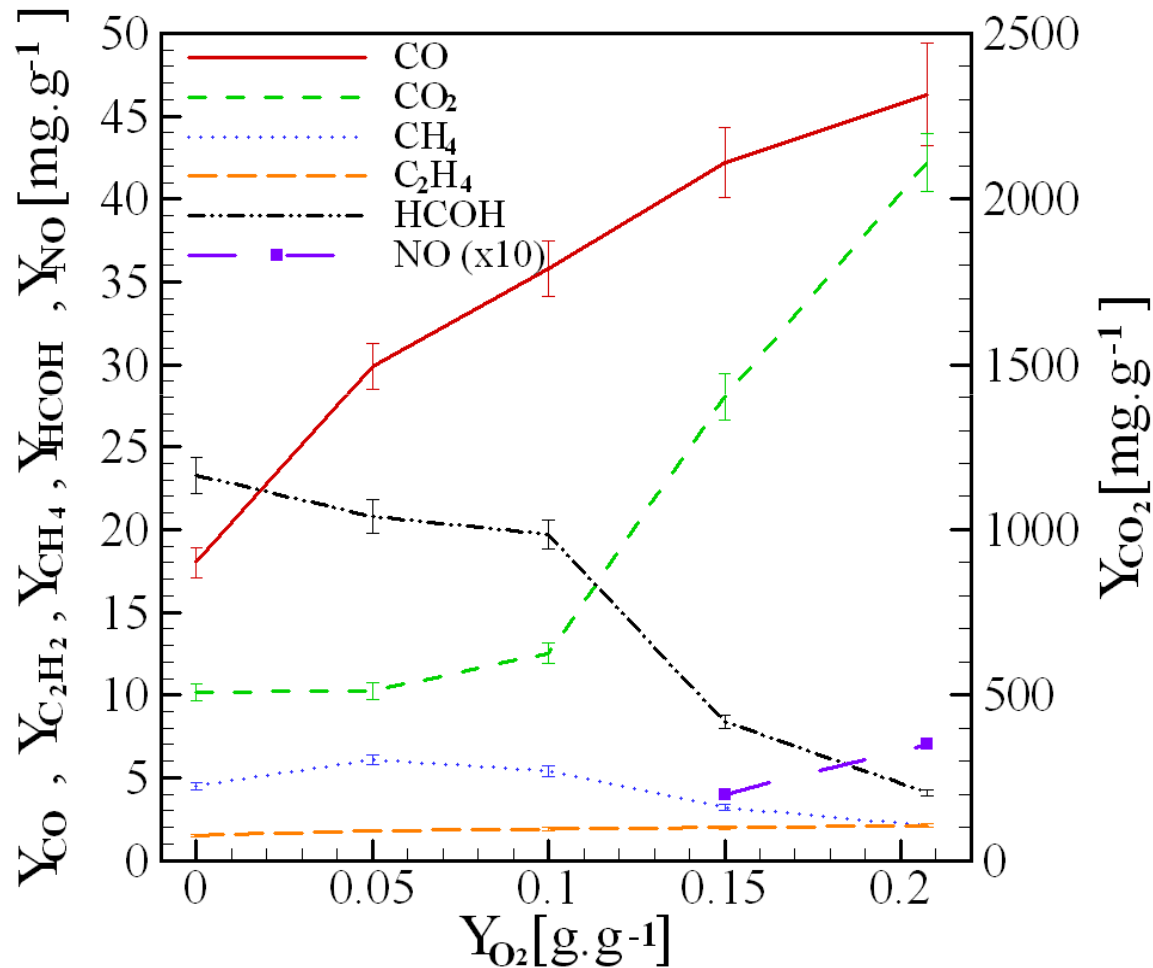


$Y_{O_2} < 15\%$

Pas d'oxydation en phase gazeuse

# Exemple de données produites (4)

Taux de production totaux de chacune des espèces gazeuses identifiées et quantifiables pour un éclairage de 50 kW/m<sup>2</sup>

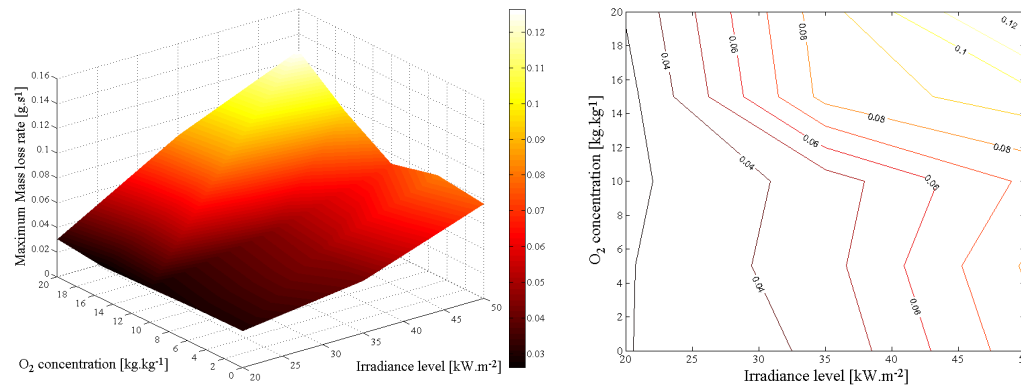


$Y_{O_2} \longrightarrow 0\%$

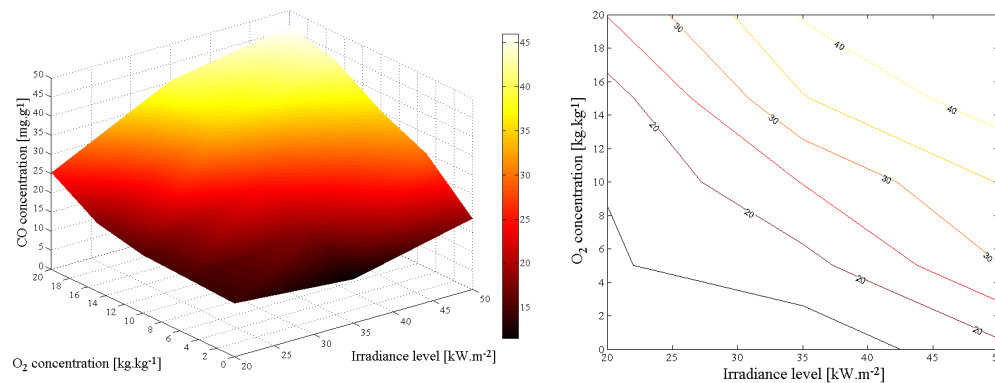
- Augmentation des imbrûlés
- Diminution des produits gazeux oxydés

# Exemple de données produites (5)

## Représentation en fonction de la teneur en dioxygène et de l'éclairement énergétique



## Vitesse de perte de masse



## Taux de production totaux de CO



# Perspectives (1)

## ■ Amélioration du banc :

- ✓ Problème de dilution pourrait être résolu par la détermination adéquate des limites de quantification de l'analyseur de gaz selon la norme ISO 12828-1
- ✓ Introduction de la nouvelle cheminée sur la chambre de combustion pourrait réduire l'oxydation des effluents.

## ■ Normalisation en cours au sein de l'ISO TC92/SC1/WG5, en tant que projet de norme ISO 5660-5 (développement CACC)

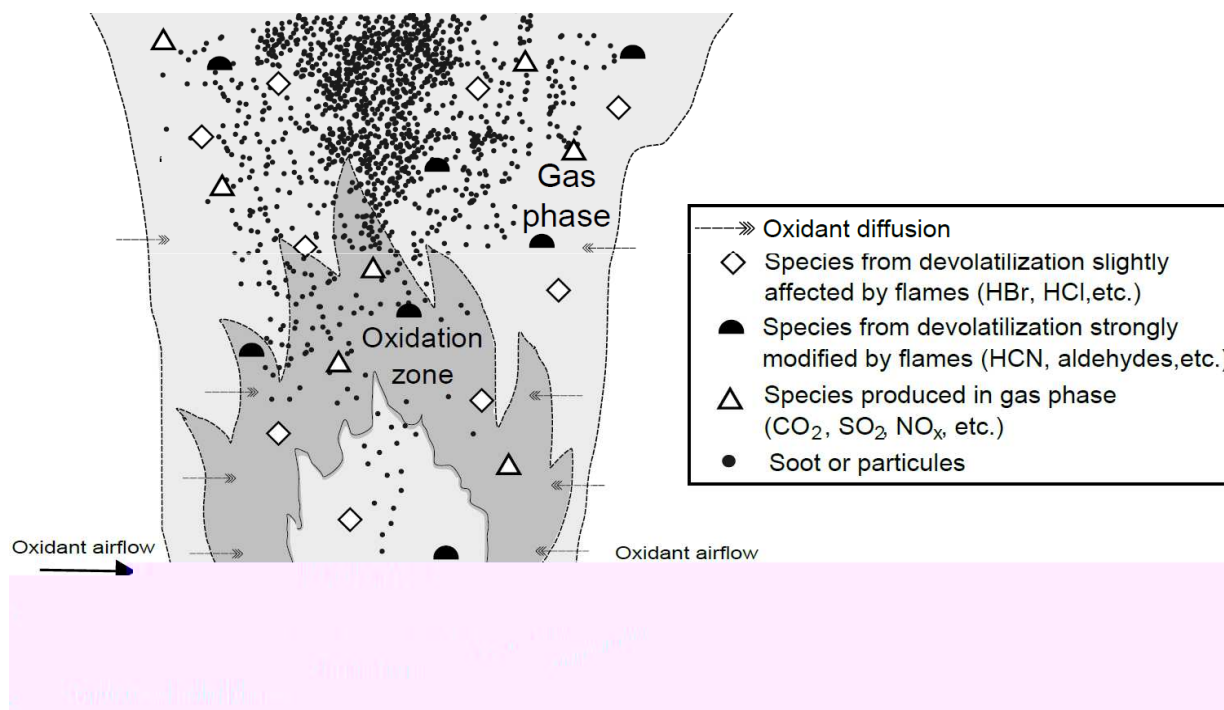
- ✓ Essai inter-laboratoire prévue en 2011 et 2012 sur le taux de dégagement de chaleur

## ■ Des discussions ont commencé au sein de l'ISO/TC92/SC3 " Fire threat to People and the Environment " pour une utilisation en tant que test pour les essais de toxicité

## Perspectives (2)

Les valeurs obtenues à petite échelle sont-elles valables à grande échelle?

■ Travaux en cours pour étudier cet effet d'échelle ; projet ISO DIS 29903





Merci de votre attention