

Inflammation et explosion de nanopoudres



O. DUFAUD – A. VIGNES

Prof. ENSIC / UL – Dr. Ing. INERIS
olivier.dufaud@univ-lorraine.fr

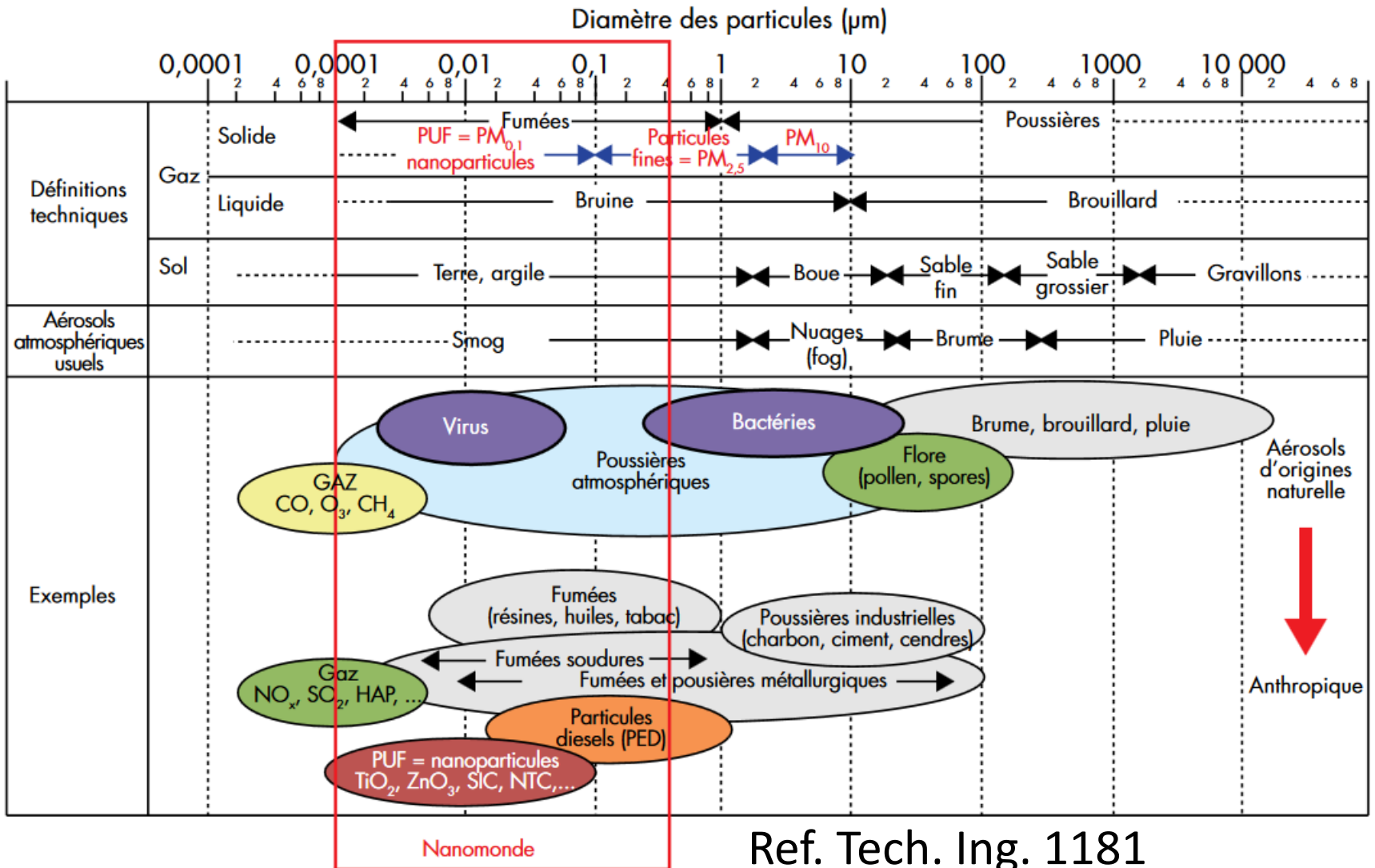


Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP)
CNRS UMR 7274 – Equipe SAFE : Sécurité Aérosols Filtration Explosions

*Equipe
SAFE*

DEFINITION ET CONTEXTE

Nano, oui... mais combien ?



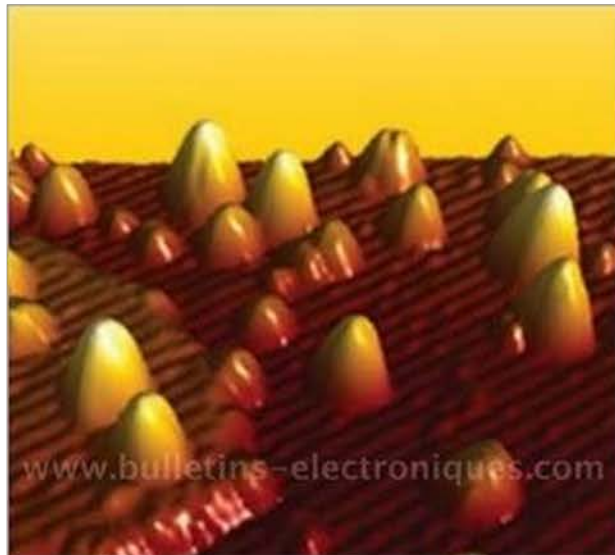
La Commission européenne propose depuis fin 2011, dans le cadre d'une recommandation¹, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé, contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Des tailles variables

Des surfaces d'échanges différentes

Formes variables : Sphères, aiguilles,
tube, plaquettes, fils,

Des états de surface différents



Nanoparticules d'or sur TiO₂

www.bulletins-electroniques.com/actualites/43476.htm

Crédits : Fleming Besenbacher

▶▶ Propriétés optiques

▶▶ Propriétés magnétiques

▶▶ Réactivités biologiques

▶▶ Propriétés chimiques

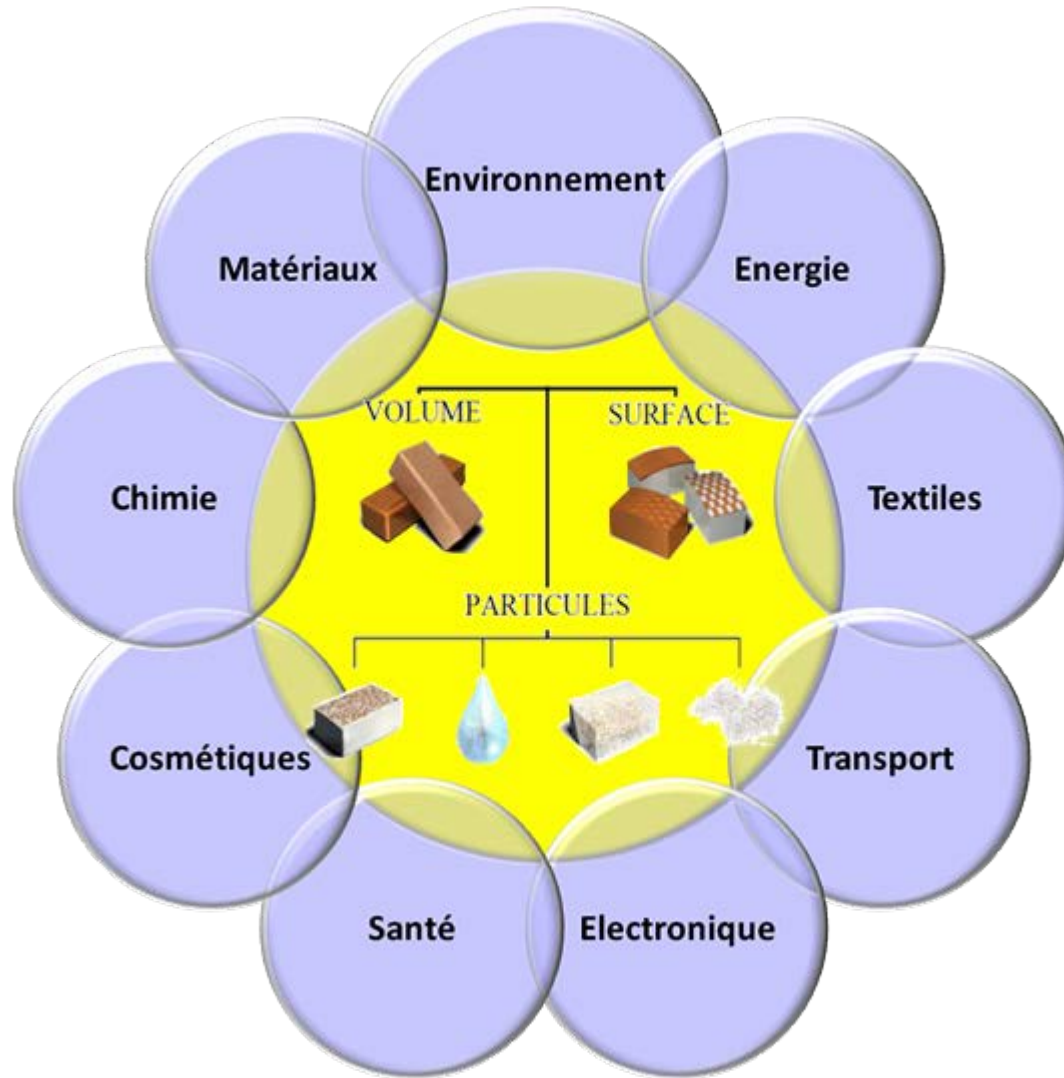
▶▶ Propriétés mécaniques

▶▶ Réactivités chimiques

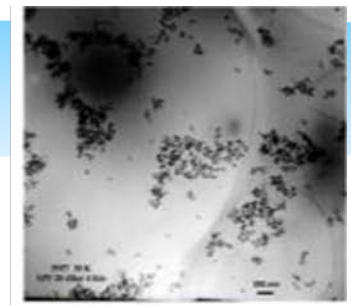
▶▶ Propriétés électriques

Et plus encore

Pour de multiples applications ...



Les nanoproducts...



TiO2 dans crème solaire diluée



*Equipe
SAFE*

Nano	Nouvelles propriétés	Domaine d'application
Argent (Ag)	Propriétés oxydantes,	Antibactérien /anti-odeur sur revêtement (emballage, réfrigérateur, textile)
Dioxyde de titane TiO₂	Propriétés optiques anti-UV et transparent Effet photocatalytique	Cellules solaires, crèmes solaires ou peinture anti-UV, matériel auto-nettoyant,
Nanotubes de carbone NTC	Conducteur électrique Grande force mécanique	Nanoélectronique, polymères renforcés, matériaux légers pour le transport, dissipateur d'électricité statique, ...
Oxyde métalliques Zn, Fe, Ce, Zr	Surface importante, propriétés optiques	Céramiques, recouvrement anti-égratignures, cosmétiques...
Nano-silice	Propriétés mécaniques, anti-agglomérantes, hydrophiles ou hydrophobes	Joint silicone, peinture, additifs, abrasifs, agro-alimentaire(E551)

Inquiétudes **sociétales**

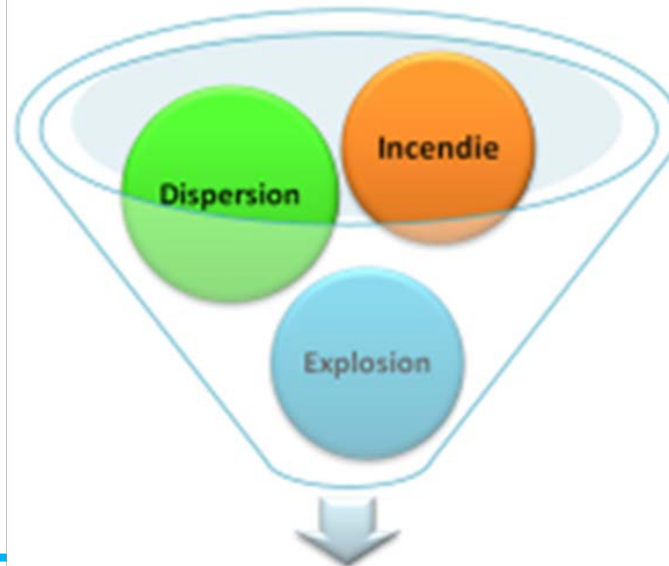
Toxicité et écotoxicité : peu connues

Mesure et caractérisation des nanoparticules : difficiles à réaliser

Efficacité des moyens de protection : à démontrer



Quid de l'inflammation
et de l'explosion ?



Problématiques connues pour les
poudres micrométriques

— Equipe
SAFE

RETOUR D'EXPERIENCES

Dispersion de nanoparticules

- Dioxyde de titane 11/10/2011 Thann

Déversement de 750 kg – plusieurs big-bags de TiO₂ nano

Sur la RN66

Pas de pictogramme spec.

...

Pas de protections...



Dispersion de nanoparticules

- Oxyde de zinc ZnO 12/04/12 Ulm

Eclatement de pneu → déversement de nanos sur la chaussée : 23 t

Classement comme matières dangereuses : protection



Dispersion de nanoparticules / PUF

- Noirs de carbone 18/11/12 Blanzzy

Brèche dans une canalisation → fuite de 5 t de particules

Dispersion atmosphérique



Feux de nanoparticules

- Titane 2013 Taiwan

Flame phenomena in nanogrinding process for titanium and iron

Hong-Chun Wu^{a,*}, Chia-Wei Wu^b, Yang-Hsiung Ko^c



Au sein d'un laboratoire de l'Institut National Taiwanais pour la Sécurité au Travail (IOSH)



Explosion de nanoparticules

- Aluminium 02/08/2014

Kunshan - China

« tiny particles of nanoscale... »

75 morts et 180 blessés



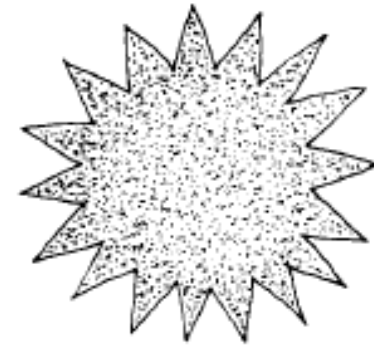
Inflammation et explosion de poussières



Combustion lente



Combustion vive

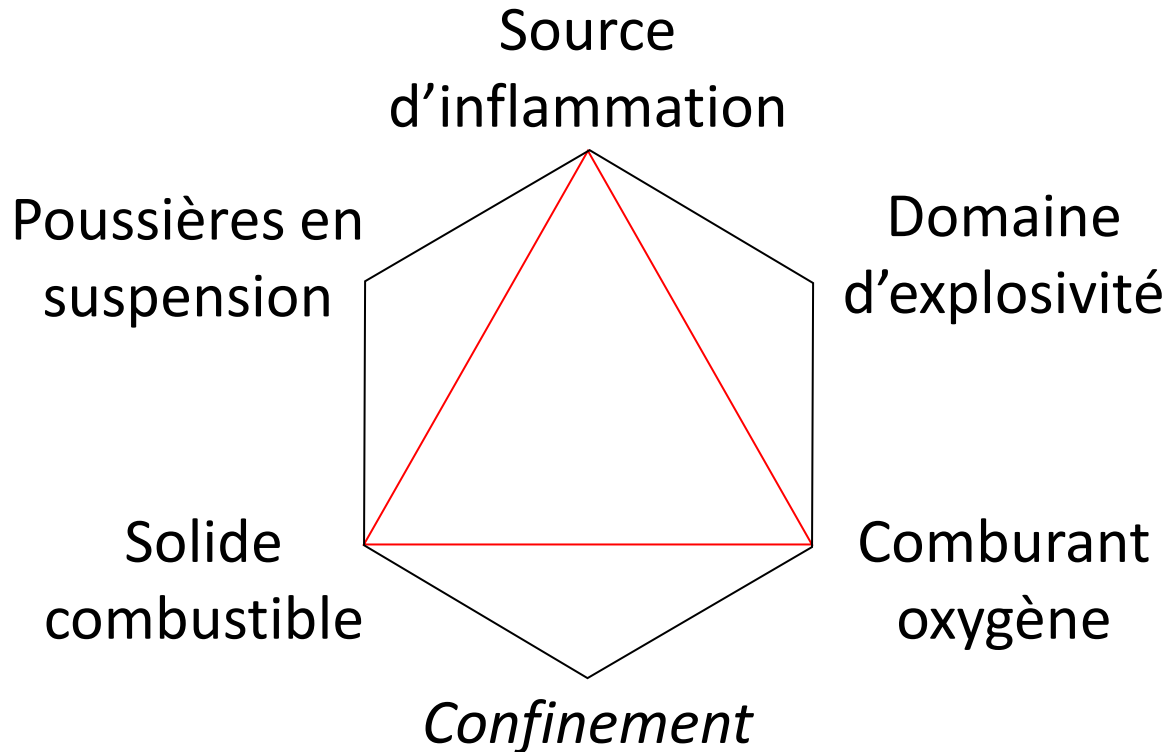


Explosion

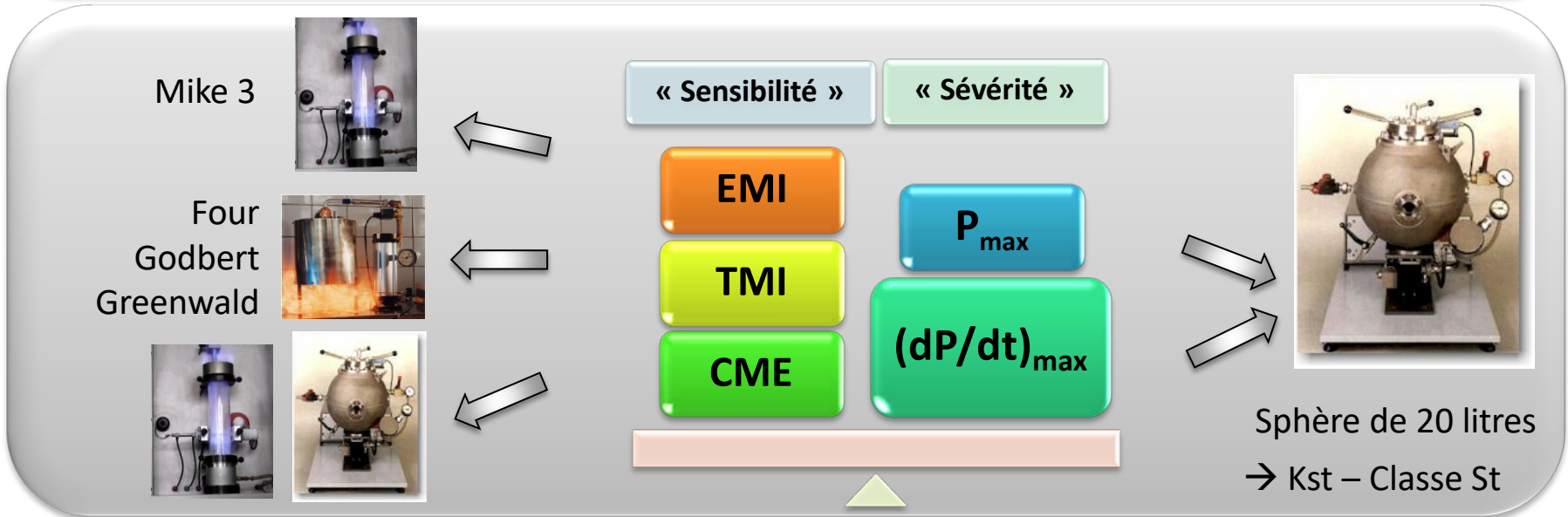
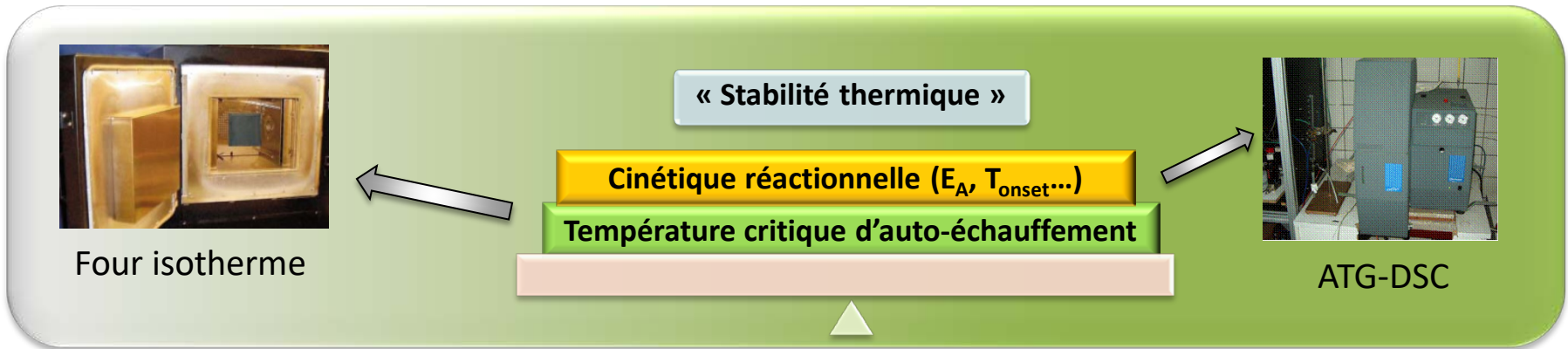


Degré de subdivision

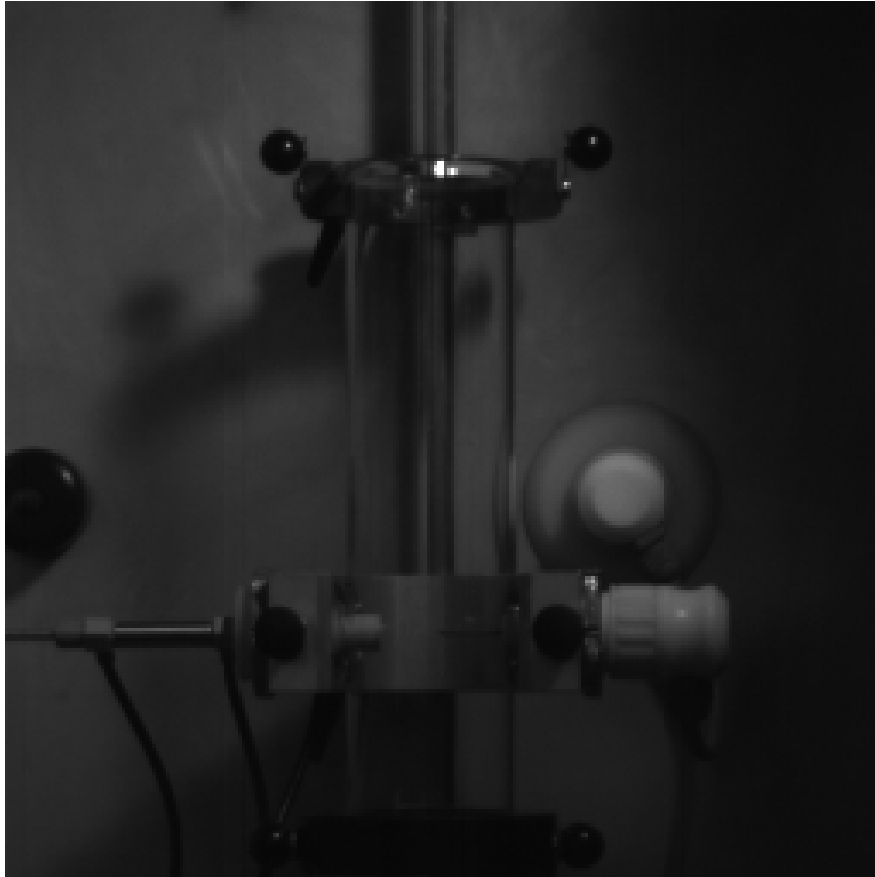
Vitesse d'oxydation



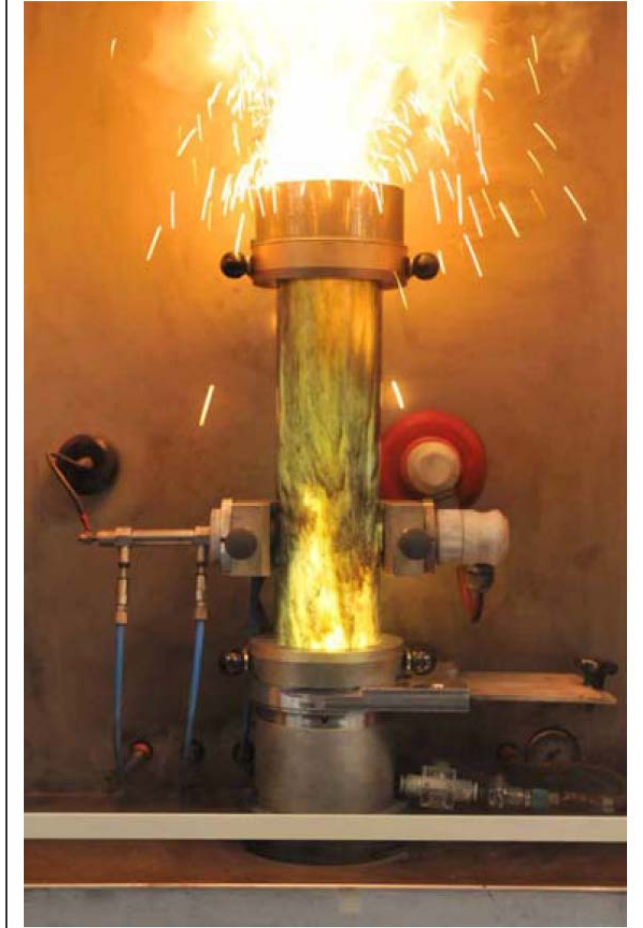
Quels outils à notre disposition ?



Adaptés pour les nanos ?



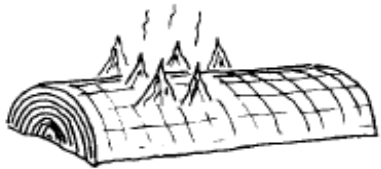
Lycopode - 2,5 images/s



Zn nanos - HSL

Explosion de nanos : ***RISQUES vs RISQUES***

Plus petit = plus 'méchant' ?



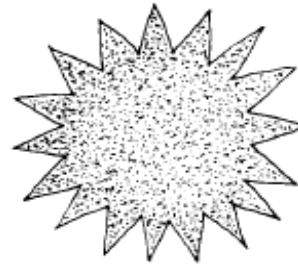
Combustion
lente

m



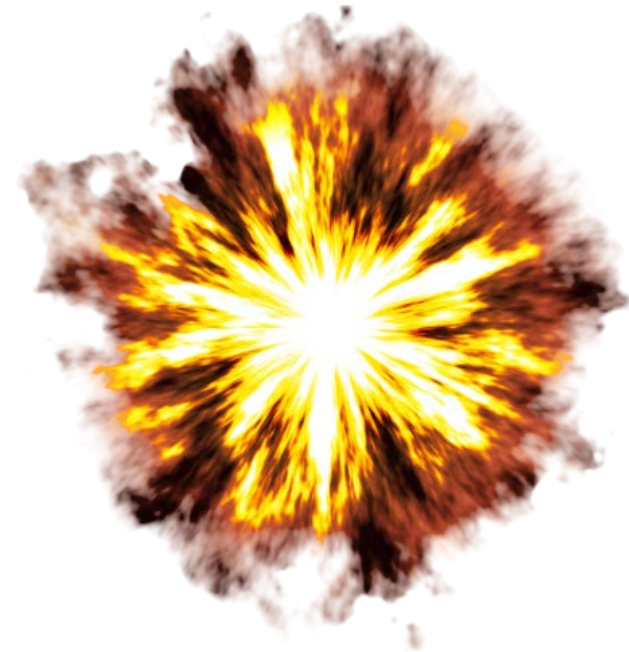
Combustion
vive

cm



Explosion

μm



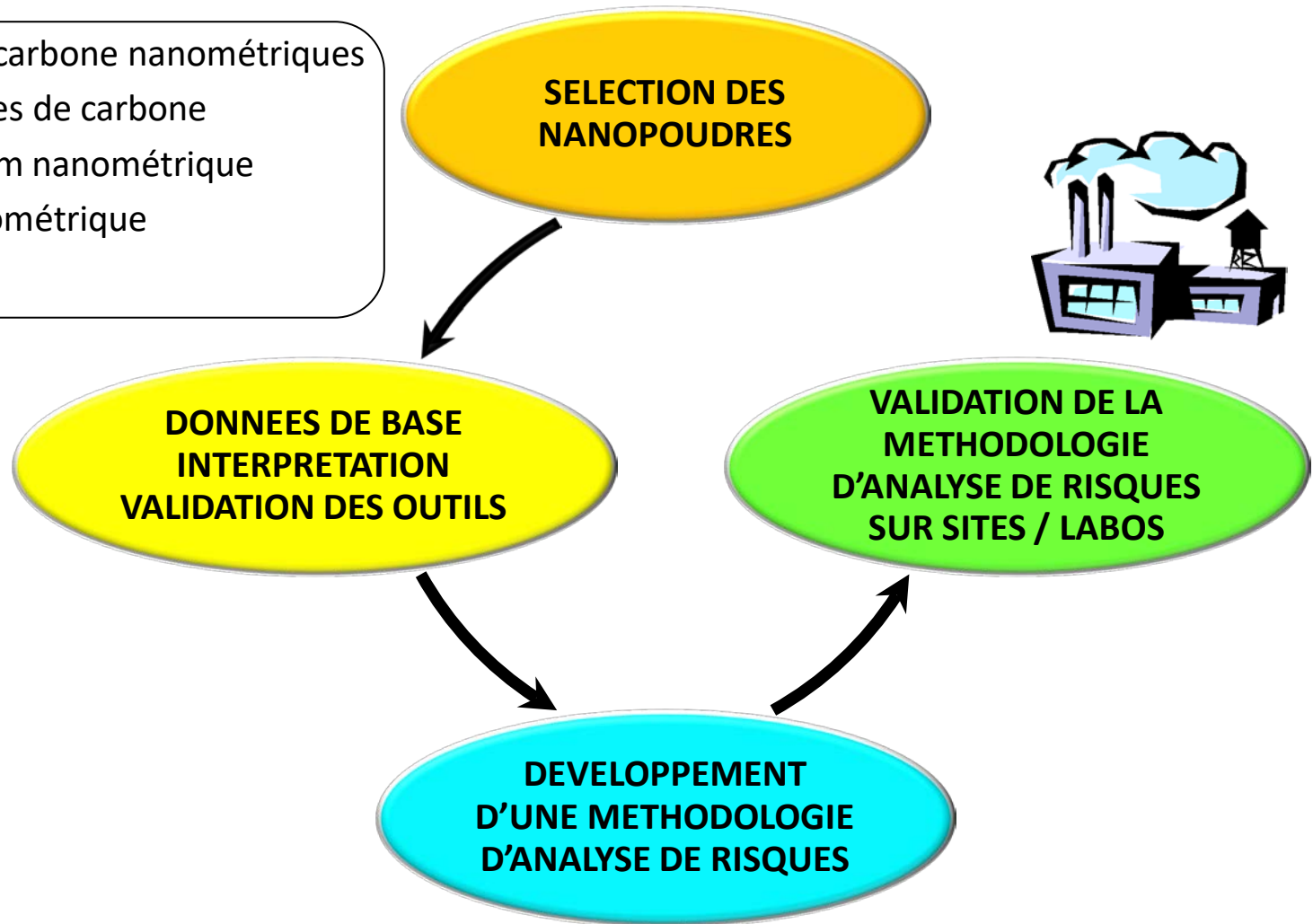
Explosion

XXL ???

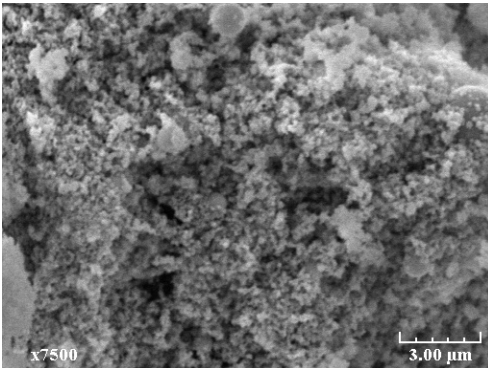
nm



Noirs de carbone nanométriques
Nanotubes de carbone
Aluminium nanométrique
Zinc nanométrique
SiC...



Plus petit = plus petit ?

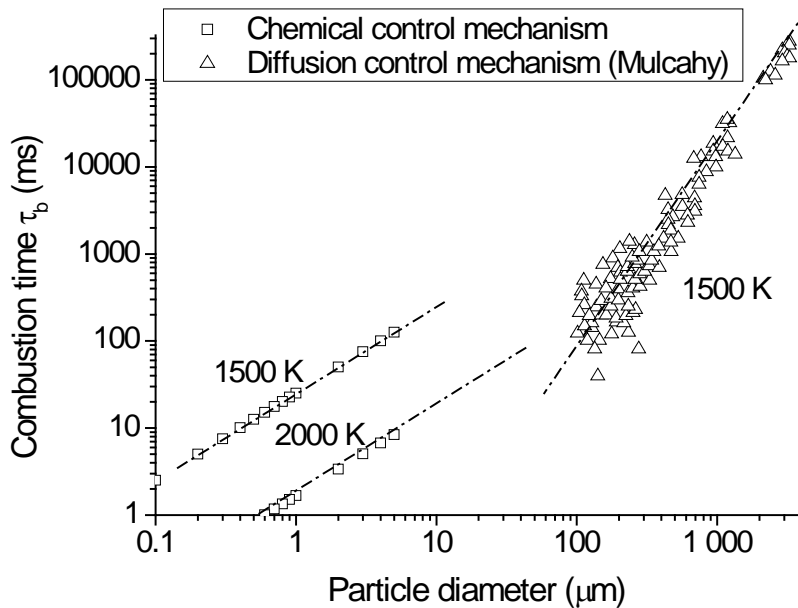


Pour Al/Zn nano: $d_{\text{BET}} \cong d_{32}$
 → Faible niveau d'agglomération
 Ce n'est pas le cas pour les composés carbonés

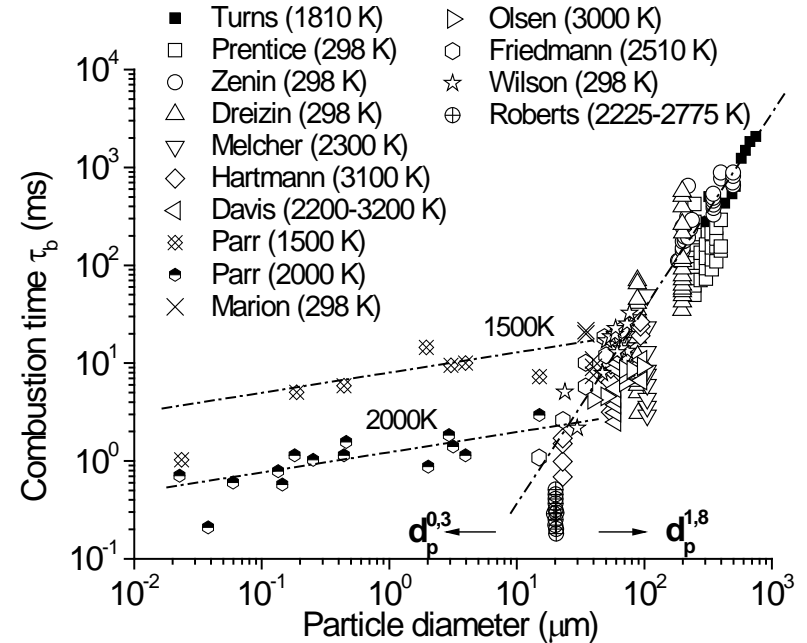
Nanopoudres	Observations MEB diamètre (nm)	Diamètre BET (nm)
Aluminium 1	100	96
Aluminium 2	200	210
Zn	125	120
C Nanotubes CNT	20	10
Printex XE2	30	3
Corax N115	125	23

Temps de combustion

CARBONE



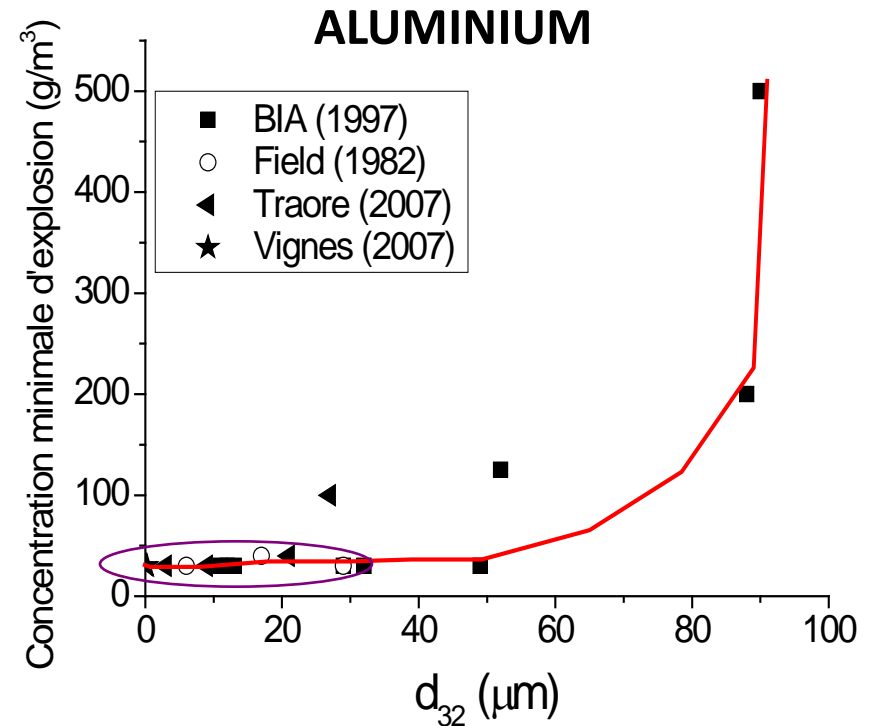
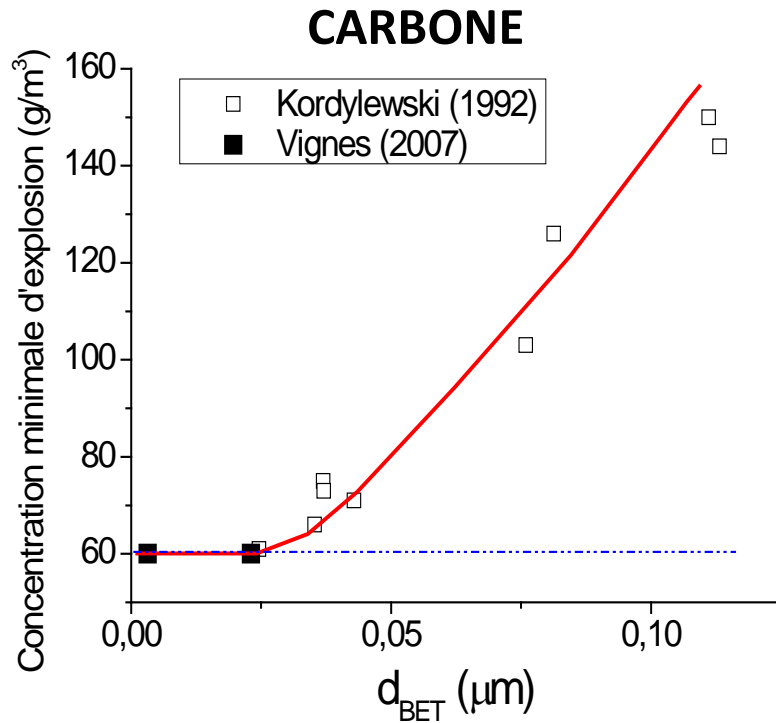
ALUMINIUM



Rupture de pente vers 10 μm:
comportements différents

De la limitation diffusionnelle à la
limitation réactionnelle

Plus petit = moins de poudre nécessaire ?



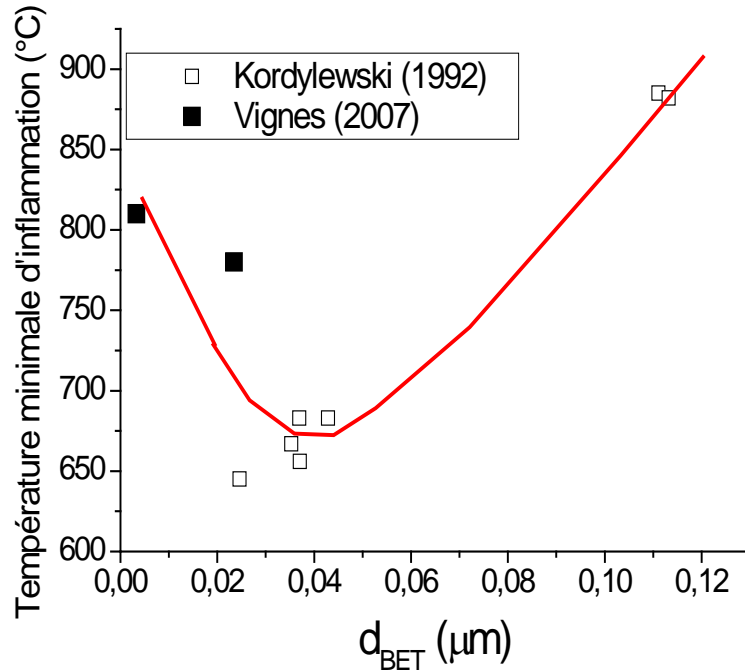
L'effet « nano » n'est pas observé expérimentalement

Résultats en accord avec la théorie dans le domaine micrométrique

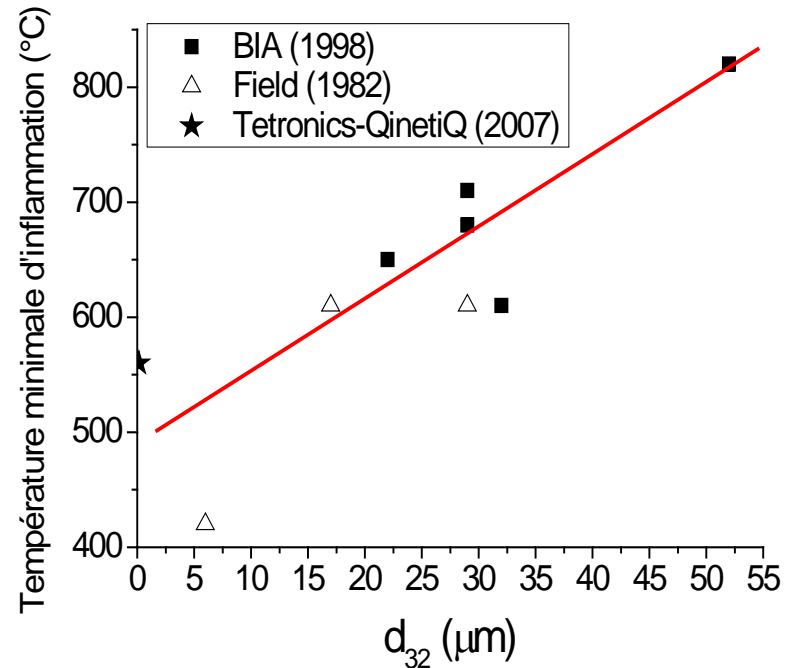
De 10 à 60 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Température Minimale d'Inflammation en nuage

CARBONE



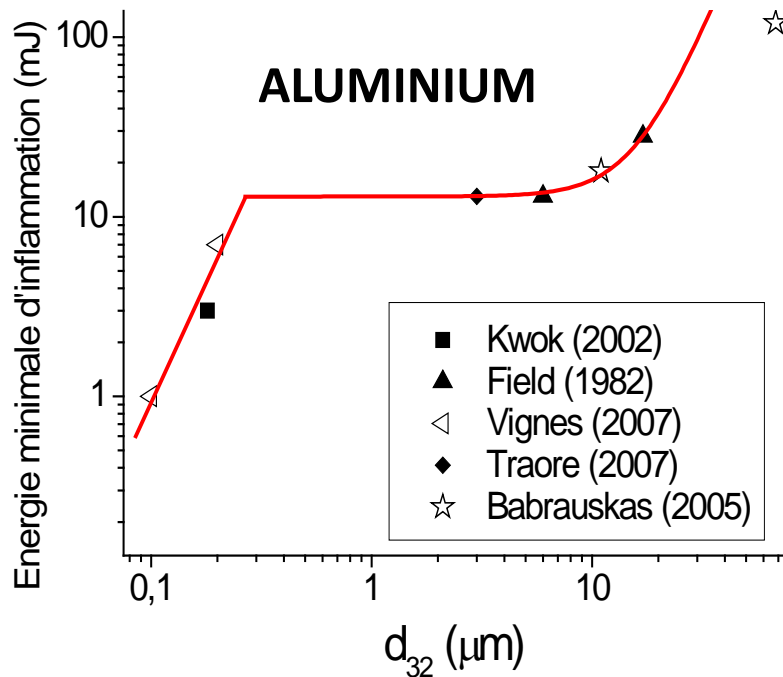
ALUMINIUM



Les résultats expérimentaux sont en accord avec les tendances prédites théoriquement

Plus petit = plus sensible aux décharges ?

Energie Minimale d'Inflammation



L'EMI des noirs de carbone et des nanotubes de carbone est **supérieure à 1 J** (limite du tube Mike 3)

EMI de l'**aluminium** nanométrique inférieure à **1 mJ**

L'EMI du **zinc** micrométrique (20 μm) est supérieure à **1 J / 1000 mJ**

Pour le zinc nanométrique : **19 mJ**



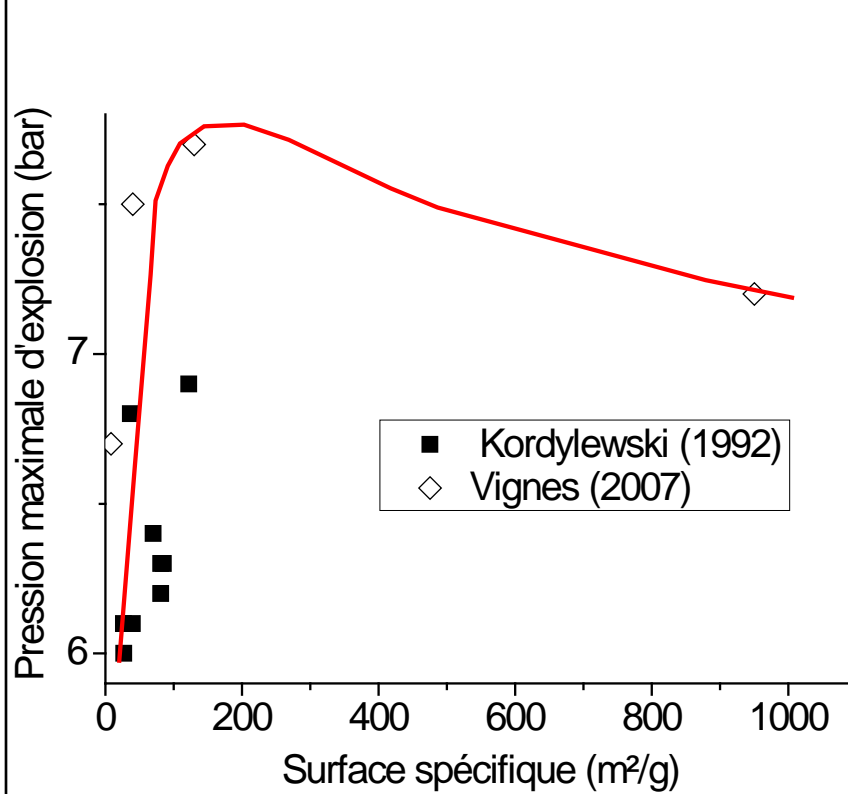
Le risque d'inflammation de l'aluminium nanométrique est TRES élevé



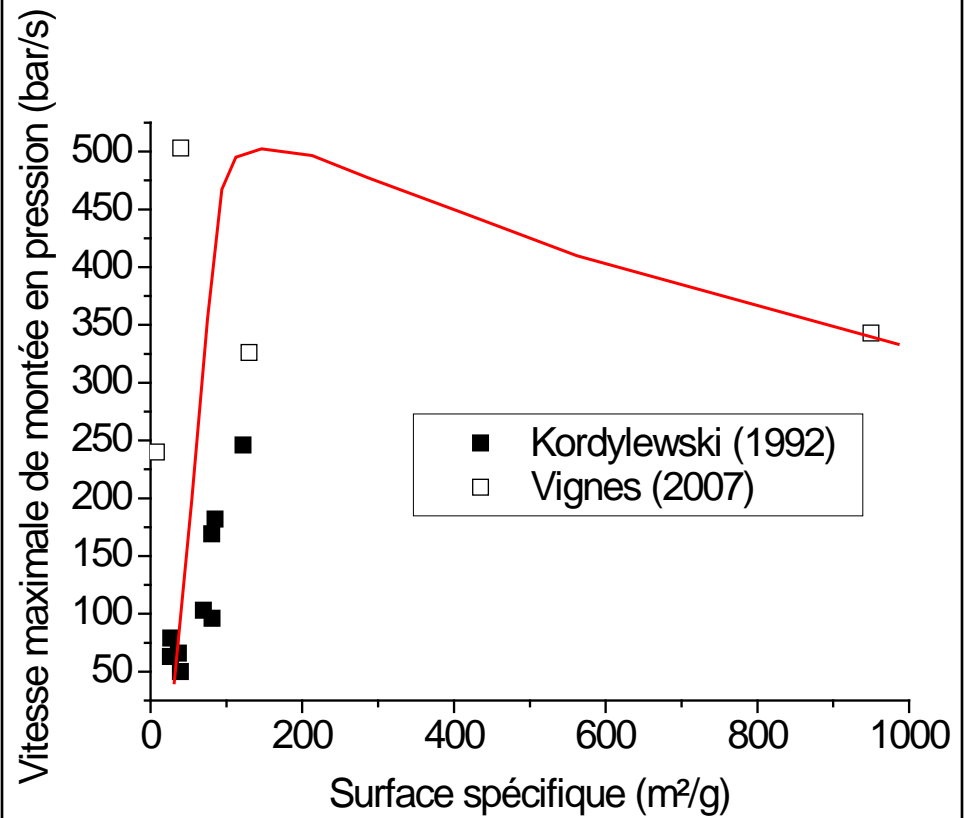
Plus petit = plus violent ?

Noirs de carbone

P_{max}



$(dP/dt)_{max}$



- Caractéristiques d'explosivité des nanotubes MWNTs

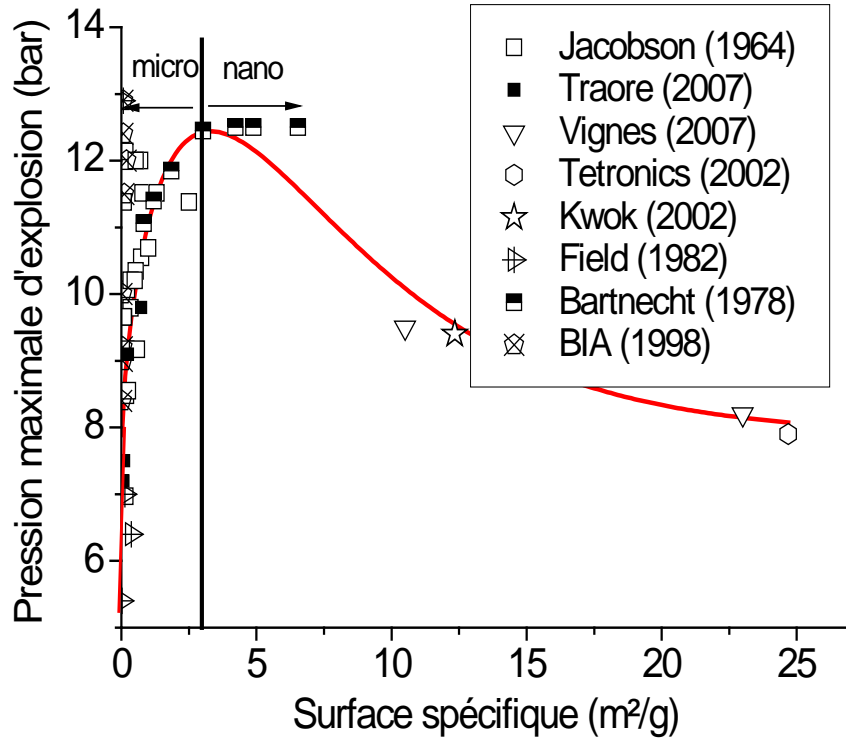
Sévérité de l'explosion	P_{\max} (barg)	dP/dt_{\max} (bar.s ⁻¹)	Kst (bar.m.s ⁻¹)	Classe d'explosivité
MWNTs	6,6	227	62	St1

Sévérité de l'explosion	P_{\max} (barg)	dP/dt_{\max} (bar.s ⁻¹)	Kst (bar.m.s ⁻¹)	Classe d'explosivité
Charbon < 10 μm	6,5	313	85	St1

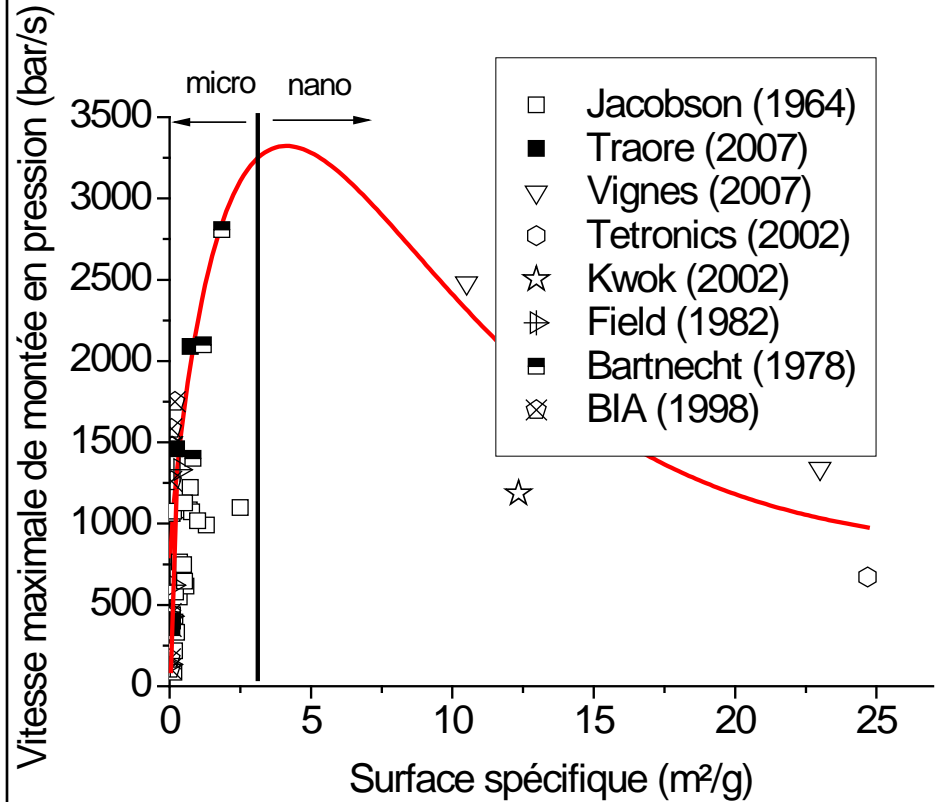
Plus petit = plus violent ?

Aluminium

P_{max}



$(dP/dt)_{max}$



Analyse critique et CONCLUSIONS

Il faut connaître la **distribution de taille de particules...**
en lien avec le procédé !

Nano

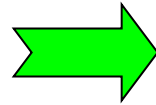


Agglo.

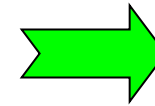
ou

Que faut-il retenir ? ... les nanos

Sans agglo. :
augmentation
surface réactionnelle

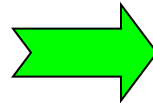


Seuil d'inflammation bas
(EMI < 1mJ)
Électricité statique



Moyens de lutte
spécifiques ?

Agglomération

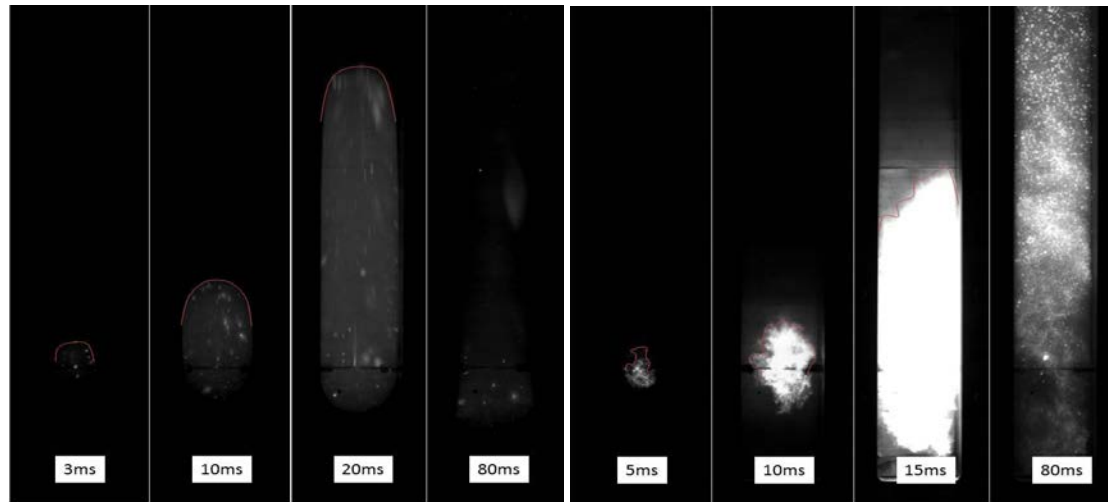


Modification de la dispersabilité
Risque lié à la taille des agglomérats
A comparer avec les microparticules

Mais pourquoi l'aluminium nano, peu aggloméré, « explose...
moins que prévu » ?

Des nanos soucis ?

- Pré-inflammation lors des tests ? ... pas ici
- Teneur accrue en oxyde ?
- Modification du rayonnement ? ...

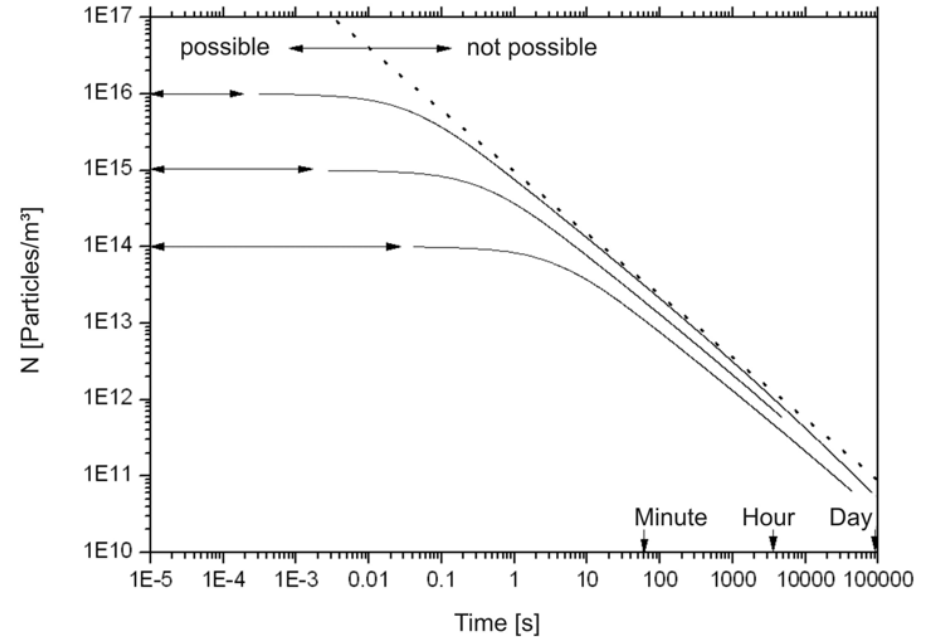


Or : classe St valide si **l'épaisseur de flamme est faible**
Méthode valide pour les nanos ? (métalliques)

Le risque est-il sous-estimé pour les nanos totalement dispersés (non agglomérés) ?

→ Probablement

Mais...



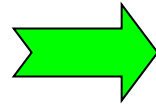
Cet état existe-t-il à forte concentration (> CME) ?

→ Probablement pas !

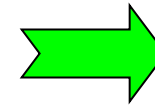
- Moyens de **prévention**
 - Hygiène, nettoyage : **aspiration** (filtration, **maintenance** des systèmes d'aspiration ?)
 - Eviter l'accumulation, la mise en suspension
 - Inertage gaz
 - ATEX : suppression des sources d'inflammations, permis feu, mise à la terre... (quid des indices **IP** ?)

Que faut-il retenir ? ... les nanos

Sans agglo. :
augmentation
surface réactionnelle

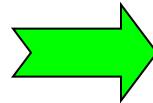


Seuil d'inflammation bas
(EMI < 1mJ)
Électricité statique



Moyens de lutte
spécifiques ?

Agglomération



Modification de la dispersabilité
Risque lié à la taille des agglomérats
A comparer avec les microparticules

Il reste encore des Méga-recherches à faire
sur les Nanos...

Risques liés à l'utilisation des nanopoudres et nanomatériaux



O. DUFAUD – A. VIGNES

Pr – ENSIC / UL – Dr. Ing. INERIS
olivier.dufaud@univ-lorraine.fr



Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP)
CNRS UMR 7274 – Equipe SAFE : Sécurité Aérosols Filtration Explosions

Note : Prévention... encore



Gants nitrile

FFP3



ULPA - HEPA



Heaume pressurisé



+ aspiration, ventilation, maintenance...

*Equipe
SAFE*