

# APPENDICES



**SOMMAIRE DES APPENDICES**

<b><u>Appendices</u></b>		<b><u>Page</u></b>
<b>1</b>	CARACTÉRISTIQUES DES DÉTONATEURS NORMALISÉS.....	417
<b>2</b>	MÉTHODE BRUCETON ET ESSAI DE COMPARAISON DES ÉCHANTILLONS.....	421
<b>3</b>	CAVITATION DES ÉCHANTILLONS .....	427
<b>4</b>	CORRESPONDANTS NATIONAUX POUVANT FOURNIR DES PRÉCISIONS SUR LES ÉPREUVES .....	431
<b>5</b>	EXEMPLE DE MÉTHODE D'ESSAI POUR LE DIMENSIONNEMENT DES DISPOSITIFS DE DÉCOMPRESSION .....	433
<b>6</b>	PROCÉDURES DE PRÉSÉLECTION .....	439

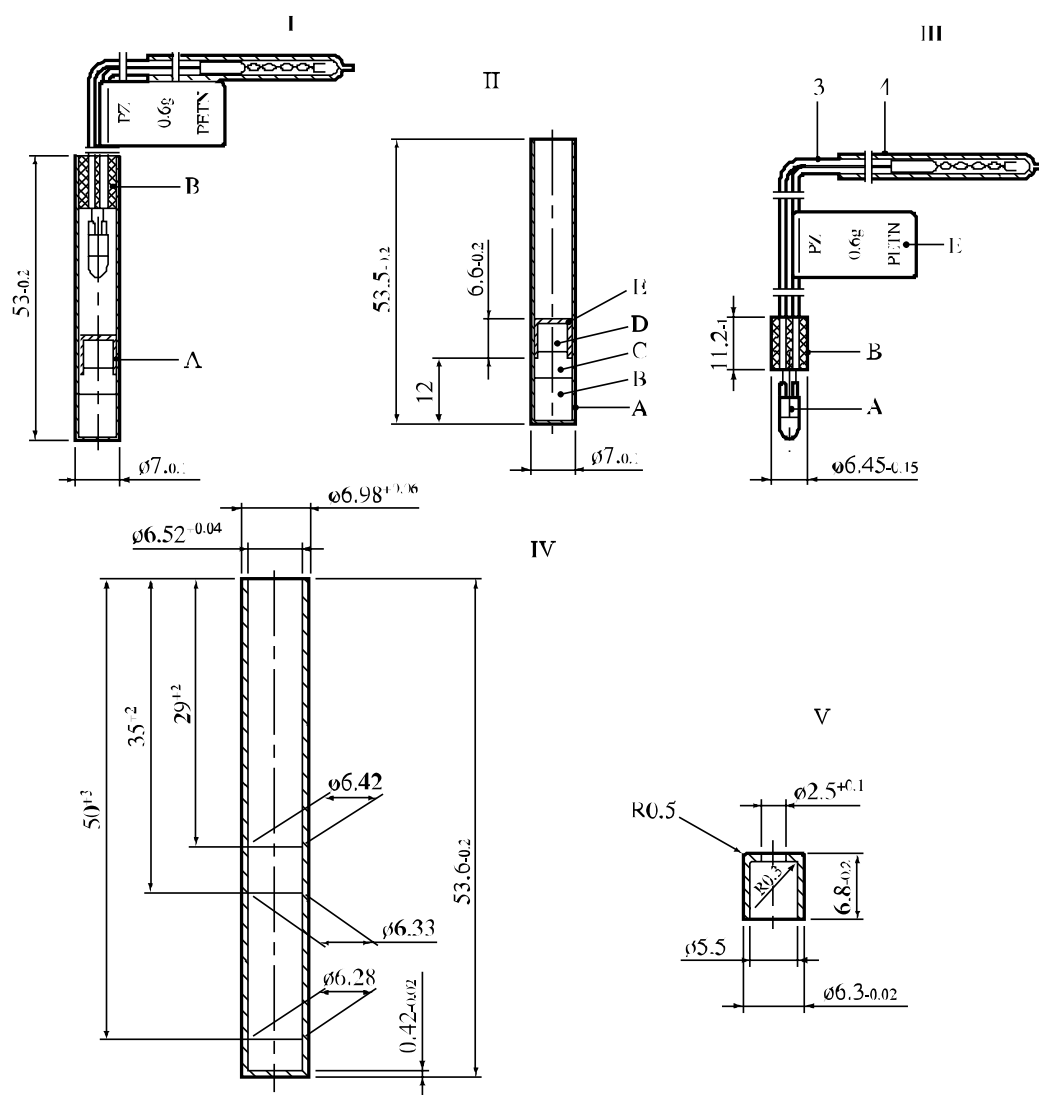


## APPENDICE 1

## CARACTÉRISTIQUES DES DÉTONATEURS NORMALISÉS

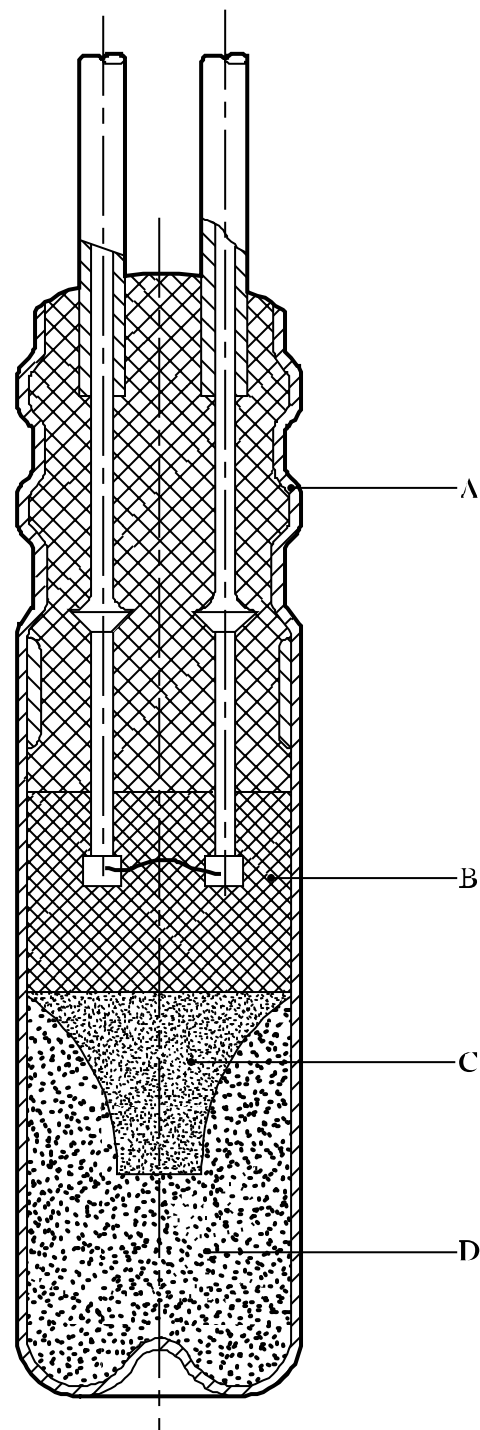
## 1. DESCRIPTION DU DÉTONATEUR ÉLECTRIQUE NORMALISÉ À 0,6 g DE PENTHRITE

Schéma No	Elément	Pièce	Description	Remarques
I	A	Détonateur		
	B	Tête d'amorce	À protéger des compressions. Quantité recommandée de matières pyrotechniques formant la perle inflammable : 20 à 50 mg.	Exemple : Tête d'amorce électrique Fa.DNAG, Allemagne, T 10 - U - avec revêtement d'aluminium
II	A	Étui	Étui tubulaire étiré en cuivre pur (5 % de zinc) ou autre alliage dont la composition soit comprise entre celle de l'alliage ci-dessus et le cuivre pur. La figure montre les dimensions de l'étui. En cas de besoin, les étuis utilisés pour les détonateurs normalisés seront choisis par contrôle des dimensions exactes de chaque étui.	
	B	a) charge secondaire	Charge de base 0,40 g ( $\pm 0,01$ g) de penthrite; comprimée sous 440 bar.	La penthrite peut contenir jusqu'à 0,5 % de matière carbonée pour éviter la formation de charges électrostatiques lors de la manipulation et améliorer les caractéristiques d'écoulement.
	C		Charge intermédiaire 0,20 g ( $\pm 0,01$ g) de penthrite; comprimée sous 20 bar.	Hauteur totale de la charge secondaire : 12,3 mm ( $\pm 0,6$ mm)
	D	Charge primaire (d'amorçage)	La matière et sa quantité peuvent être choisies librement. Toutefois il faut utiliser au moins le double de la quantité minimale nécessaire pour l'amorçage. Le bilan total en oxygène de la charge primaire plus charge secondaire ne doit pas être plus négatif que - 9,5 % de O <sub>2</sub> .	Exemple : 0,30 $\pm$ 0,01 g d'azoture de plomb dextriné pur à 88 %, comprimé sous 440 bar.
	E	Opercule (percé)	-	Un opercule percé n'est pas exigé. Il n'est pas admis de presser la charge primaire sur une partie fortement comprimée de la charge secondaire.
III	A	Tête d'amorce	-	Exemple : Tête d'amorce électrique Fa. DNAG, Allemagne T 10 - U - avec revêtement d'aluminium
	B	Bouchon	-	Pas de dispositions particulières. Il doit cependant offrir un joint absolument étanche (pour éviter la formation d'azoture cuivreux et assurer la puissance d'amorçage voulue). Le modèle courant du commerce donne satisfaction.
	C	Fil	-	Au choix, à condition de tenir compte des risques électriques (électricité statique, courants vagabonds). Toutefois, l'emploi d'une gaine isolante en plastique, à l'intérieur du tube du détonateur, n'est pas admis.
	D	Tube de court-circuit	Tube en plastique	
	E	Étiquette		



I	Détonateur électrique (détonateur normalisé)	II	Détonateur (détonateur normalisé)
III	Tête d'amorce	IV	Étui
V	Coupelle		
(A)	Détonateur	(B)	Tête d'amorce
(C)	Charge intermédiaire	(D)	Charge primaire d'amorçage
(E)	Coupelle		

Figure A1.1 : DÉTONATEUR NORMALISÉ (EUROPÉEN)



- 
- (A) Étui en aluminium (objet - alliage d'aluminium 5052; longueur : 31,8 mm; diamètre extérieur : 7,06 mm; épaisseur : 0,19 mm)
  - (B) Filament et charge d'allumage
  - (C) Charge d'amorçage, 0,195 g d'azoture de plomb dextriné
  - (D) Charge de base :  $0,447 \pm 0,019$  g de pentrite comprimée sous 28 MPa
- 

**Figure A1.2 : DÉTONATEUR No 8 (ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE)**





## APPENDICE 2

### MÉTHODE BRUCETON ET ESSAI DE COMPARAISON DES ÉCHANTILLONS

#### 1. Méthode Bruceton

**Introduction** : La méthode Bruceton sert à déterminer le niveau d'action auquel la possibilité d'obtenir un résultat positif est de 50 %.

**Mode opératoire** : La méthode consiste à appliquer différents niveaux d'action et à déterminer la présence ou l'absence d'une réaction positive. Dans l'exécution des essais on se concentre autour de la région critique en diminuant l'action d'un niveau lors de l'essai suivant en cas de résultat positif en accroissant celle-ci d'un niveau en cas de résultat négatif. On exécute généralement environ 5 essais préliminaires pour déterminer le niveau de départ dans la région droite approximativement, et ensuite au moins 25 essais pour fournir les données nécessaires aux calculs.

**Calcul des résultats** : Pour déterminer le niveau où la probabilité d'obtenir un résultat positif est de 50 % ( $H_{50}$ ), ne sont pris en compte que les résultats positifs (+) ou que les résultats négatifs (-), en retenant ceux qui cumulent le total le moins élevé. Si les totaux sont égaux, on choisit indifféremment les uns ou les autres. Les résultats sont reportés dans un premier tableau (comme dans le tableau A2.1 par exemple) et ensuite groupés dans un deuxième tableau, comme le montre le tableau A2.2. La première colonne du tableau A2.2 indique les hauteurs de chute, en ordre croissant, en commençant par le niveau le plus bas pour lequel un résultat d'épreuves est relevé. Dans la deuxième colonne, "i" correspond au nombre d'intervalles égaux cumulés depuis la base ou le niveau zéro. La troisième colonne indique le nombre de résultats positifs (n(+)) ou négatifs (n(-)) pour chaque hauteur de chute. La quatrième colonne donne le produit de "i" par "n" et la cinquième colonne le produit du carré de "i" par "n". La relation suivante donne la moyenne :

$$H_{50} = c + d \times \left( \frac{A}{N_s} \pm 0,5 \right)$$

où  $N_s$  =  $\sum n_i$ ,  
 $A$  =  $\sum (i \times n_i)$ ,  
 $c$  = hauteur de chute la plus basse  
 $d$  = intervalle entre les chutes.

Si l'on utilise les résultats négatifs, le signe entre crochets est positif; il est négatif si l'on utilise les résultats positifs.

L'écart type,  $s$ , est tiré de la formule suivante :

$$s = 1,62 \times d \times \left( \frac{N_s \times B - A^2}{N_s^2} + 0,029 \right)$$

où  $B$  =  $\sum (i^2 \times n_i)$ .

**Exemple de résultats** : Si l'on utilise les données du tableau A2.2, hauteur de chute la plus basse, 10 cm, intervalle entre les chutes, 5 cm, somme de  $i \cdot n$  (-) 16, somme de  $i^2 \cdot n$  (-) 30 et somme de  $n$  (-) 12; la hauteur moyenne est la suivante :

$$H_{50} = 10 + 5 \times \left( \frac{16}{12} + 0,5 \right) = 19,2 \text{ cm}$$

L'écart type étant :

$$s = 1,62 \times 5 \times \left( \frac{12 \times 30 - 16^2}{12^2} + 0,029 \right) = 6,1$$

**Source :** W.J. Dixon et F.V. Massey, Jr., "Introduction to Statistical Analysis, McGraw-Hill Book Co., Toronto, 1969.

**Tableau A2.1 : DONNÉES ENREGISTRÉES**

Hauteur de largage (cm)	RÉSULTATS CONSIGNÉS																									FRÉQUENCE		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	+	-	
30								+																			1	
25							-		+				+				+		+								4	1
20				+		-				+		-		+		-		-		+		+					5	4
15	+		-		-						-				-						-		+			+	3	5
10		-																							-			2
																											13	12

**Tableau A2.2 : RÉSUMÉ DES DONNÉES**

Hauteur (cm)	CALCULS AU MOYEN DES RÉSULTATS NÉGATIFS			
	i(-)	n(-)	i(-).n(-)	i <sup>2</sup> (-).n(-)
25	3	1	3	9
20	2	4	8	16
15	1	5	5	5
10	0	2	0	0
TOTAUX		N <sub>s</sub> = 12	A = 16	B = 30

## 2. Essai de comparaison des échantillons

**Introduction** : Cette technique peut s'appliquer à toute épreuve faisant appel à la méthode Bruceton. L'essai de comparaison des échantillons est une opération non-paramétrique visant à donner un degré de confiance plus élevé pour différence de sensibilité quand les valeurs moyennes fournies par la méthode Bruceton sont proches les unes des autres.

**Mode opératoire** : Des échantillons d'une matière explosive A sont éprouvés en suivant une méthode Bruceton normale, mais ensuite ils sont mis à l'essai en alternance avec des échantillons de l'explosif B. Toutefois, au lieu de suivre le programme ascendant et descendant, chaque échantillon de l'explosif B est soumis au même niveau d'action que dans l'essai immédiatement précédent effectué sur l'échantillon A. Ainsi, au fur et à mesure que l'épreuve progresse, à chaque niveau d'action on exécute un essai avec l'échantillon A et un autre avec l'échantillon B. Si l'un et l'autre réagissent ou, au contraire, ne réagissent pas, on ne tient pas compte du résultat pour l'évaluation. On ne retient que les paires de résultats qui ont fourni des réponses différentes.

**Calcul des résultats** : Si l'on a  $n$  paires de résultats ayant fourni différentes réponses et si  $x$  est le nombre de réactions positives de l'échantillon le moins sensible de ces paires, c'est-à-dire si  $x < (n - x)$ , le degré de confiance,  $K\%$ , indiquant que cet échantillon est réellement moins sensible, est calculé en utilisant la statistique bernoullienne.  $K$  peut être estimé par la relation :

$$K = 100 \times \left( 1 - 2^{-n} \times \left( \sum_{i=0}^x \frac{n!}{i! \times (n-i)!} \right) \right)$$

Le tableau ci-dessous donne différentes valeurs caractéristiques de  $K$  pour une série de valeurs de  $x$  et  $n$ .

$x \backslash n$	15	20	25	30
2	99			
3	98	99		
4	94	99		
5	85	98	99	
6	70	94	99	
7		87	98	99
8		75	95	99
9		59	89	98
10			79	95

En l'absence de différences effectives entre deux échantillons, la proportion de cas où les paires de résultats sont les mêmes augmente alors que  $(n - 2x)$  ne présente pas une tendance générale à s'accroître à mesure que l'épreuve progresse.

**Exemples de résultats** : L'octogène mélangé avec 0,01 % de poussière atmosphérique ayant une granulométrie de 45-63  $\mu\text{m}$ , comparé avec l'octogène sans poussière, a donné une valeur de  $x = 3$  pour  $n = 13$ , indiquant pour le premier une sensibilité supérieure au niveau de confiance de :

$$\begin{aligned} K &= 100 \times \left( 1 - \left( 2^{-13} \times \sum_{i=0}^3 \frac{13!}{i! \times (13-i)!} \right) \right) \\ &= 100 \times \left( 1 - \frac{1 + 13 + 78 + 286}{8192} \right) \\ &= 94,5\% \end{aligned}$$

La comparaison d'un échantillon suspect d'octogène broyé avec un échantillon normal a donné  $x = 6$ , pour  $n = 11$ , indiquant une sensibilité plus élevée du premier, au niveau de confiance :

$$\begin{aligned} K &= 100 \times \left( 1 - \left( 2^{-11} \times \sum_{i=0}^6 \frac{11!}{i! \times (11-i)!} \right) \right) \\ &= 100 \times \left( 1 - \frac{1 + 11 + 55 + 165 + 330 + 462 + 462}{2048} \right) \\ &= 27,4\% \end{aligned}$$

ne présentant pas d'indice d'anormalité pour l'échantillon suspect.

**NOTA** : Le moyen le plus simple d'estimer  $K$  est l'équation  $K = 100 \times \{0,5 + G(z)\}$ , où  $G(z)$  est la surface gaussienne entre l'ordonnée centrale et l'ordonnée à l'abscisse  $z$ , où  $z = n^{0,5} - (2x + 1)n^{0,5}$ . Pour  $n = 13$  et  $x = 3$ ,  $z = 1,6641$ ,  $G(z) = 0,452$  et  $K = 95,2\%$ .

**Source** : J.J. Scullion, Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1975, 25, p. 503 à 508.



## APPENDICE 3

### CAVITATION DES ÉCHANTILLONS

#### 1. Méthode allemande

Lorsqu'un liquide doit être éprouvé à l'état cavité, la cavitation peut être obtenue en faisant traverser cette matière par un courant constant de bulles de gaz. La méthode est modifiée (voir figure A3.1) comme suit :

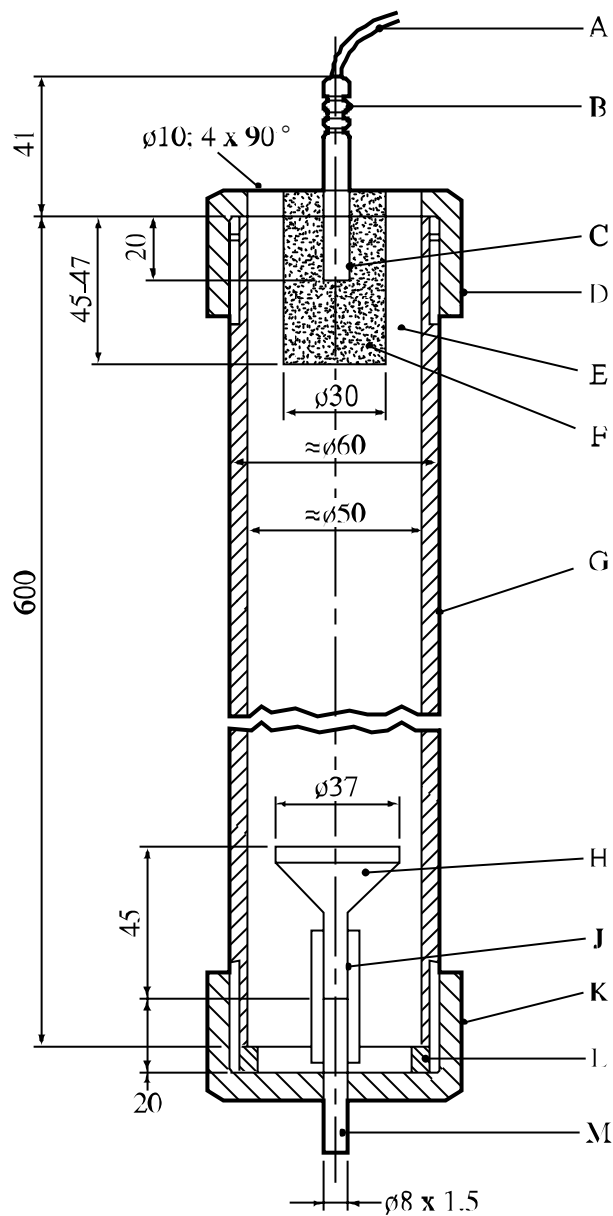
Le fond du tube (allongé de 100 mm) est fermé par un bouchon fileté et une garniture de PTFE, au lieu de la plaque soudée habituelle. Un court tube d'acier d'environ 5 mm de diamètre intérieur est soudé dans un orifice central pratiqué dans ce bouchon. Un filtre de verre poreux est attaché à l'extrémité intérieure du tube grâce à un tuyau de plastique souple, de façon à le centrer et le positionner aussi près que possible du fond du bouchon. Le disque poreux doit avoir un diamètre d'au moins 35 mm et une dimension de pore entre 10 et 16  $\mu\text{m}$  (porosité 4). Le débit d'air, d'oxygène ou d'azote doit être de  $28 \pm 5$  litres par heure. Pour éviter les accumulations de pression, quatre orifices supplémentaires de diamètre 10 mm doivent être percés dans le bouchon supérieur.

#### 2. Méthode des États-Unis

L'appareillage pour l'épreuve de détonation de liquides avec cavitation est la même que pour les solides et les liquides non cavités, si ce n'est qu'il comprend un dispositif permettant d'injecter des bulles dans le liquide. Un exemple de montage expérimental est indiqué à la figure A3.2. Les bulles sont injectées au moyen d'une boucle de 2,35 cm de diamètre, placée au fond de l'échantillon, en tuyau plastique de vinyle du type utilisé pour les cathéters médicaux, d'un diamètre extérieur de 0,18 cm et d'une épaisseur de paroi de 0,04 cm. Cette boucle est perforée de deux rangées de trous diamétralement opposés, les trous de chaque rangée étant espacés de 0,32 cm. Pour obtenir ces trous, on perce la paroi du tuyau avec une aiguille de 0,13 cm. Du fait de l'élasticité de la paroi, les trous se referment presque complètement lorsque l'aiguille est retirée, si bien que leur diamètre réel est très inférieur à 0,1 cm. Ce tube est fermé à une extrémité de la boucle avec de la colle époxyde, à l'autre extrémité de la boucle, il se prolonge vers l'extérieur, jusqu'à la source d'air, en passant par un trou dans la paroi du tube en acier, rendu étanche avec de la colle époxyde. L'air arrive sous une pression de 30 à 100 kPa, ce qui donne un débit de 1,2 litre/min.

#### 3. Méthode française

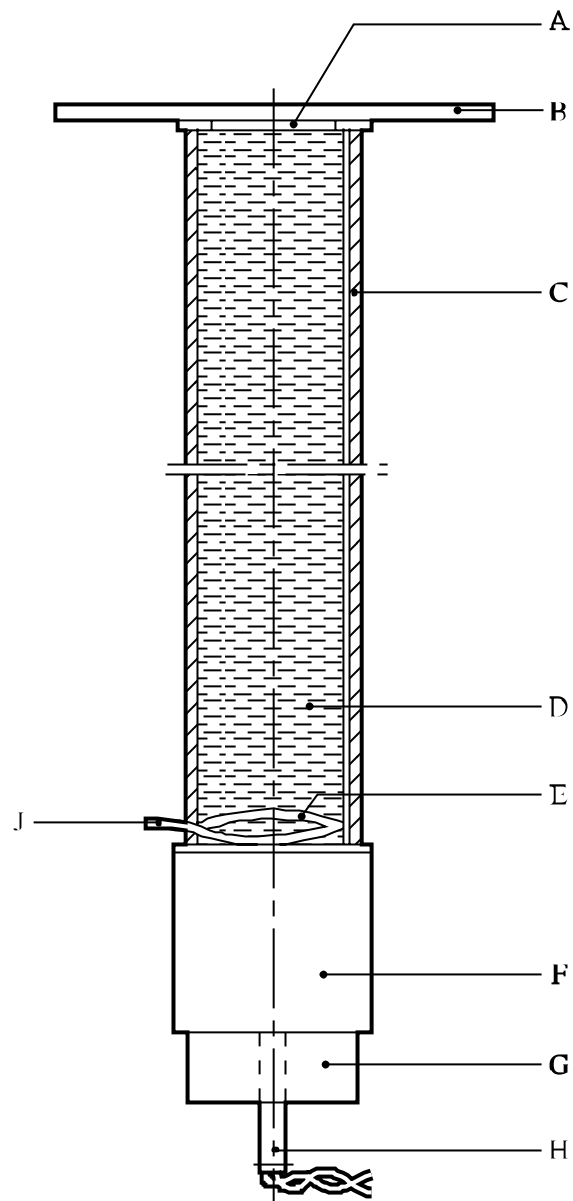
Cette méthode utilise des microsphères creuses, utilisées ordinairement pour sensibiliser les explosifs en émulsion; elles peuvent être par exemple en verre borosilicaté à la chaux soudée, aux caractéristiques suivantes : masse volumique apparente 0,15, diamètre moyen 50  $\mu\text{m}$ , diamètre maximal 200  $\mu\text{m}$ , avec 25 % d'entre elles d'un diamètre inférieur à 30  $\mu\text{m}$ . Méthode applicable aux liquides et aux matières pâteuses. Les microsphères creuses sont utilisées, additionnées en cas de besoin d'une petite quantité de dispersant compatible avec la matière à éprouver, à raison de 500 mg par litre d'échantillon. Avant d'être introduit dans le tube de mise à feu, le mélange est agité jusqu'à ce qu'il forme une dispersion stable et homogène.



(A)	Fils de plomb	(B)	Exploseur électrique
(C)	Détonateur	(D)	Bouchon fileté en fonte malléable
(E)	Matière à éprouver	(F)	Relais d'hexocire (95/5)
(G)	Tube d'acier à la norme DIN 2441, matériau St.37 à la norme DIN 1629	(H)	Filtre de verre poreux
(J)	Tube souple en plastique	(K)	Bouchon fileté en acier St 35
(L)	Joint en PTFE	(M)	Petit tube en acier

**Figure A3.1 : MÉTHODE ALLEMANDE DE CAVITATION**





---

(A)	Entretoises	(B)	Plaque témoin
(C)	Tube en acier	(D)	Matière éprouvée
(E)	Barboteur	(F)	Pastille de pentolite
(G)	Porte-détonateur	(H)	Détonateur
(J)	Air		

---

Figure A3.2 : MÉTHODE DE CAVITATION, ÉTATS-UNIS



**APPENDICE 4****CORRESPONDANTS NATIONAUX POUVANT FOURNIR  
DES PRÉCISIONS SUR LES ÉPREUVES**

Pays	Code	Adresse
ALLEMAGNE	D	Abteilung 4 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, D - 1000 Berlin 45, Allemagne
CANADA	C	Laboratoire canadien de recherche sur les explosifs Département de l'énergie, des mines et des ressources Complexe CANMET, Bells Corners, Ontario, Canada K1A 0G1
ESPAGNE	E	Laboratorio Oficial Madariaga (LOM) Alenza ly2 Madrid 28002 Espagne
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE	USA	Associate Director for Hazardous Materials Safety, RSPA/DOT, Washington D.C., États-Unis 20590
FÉDÉRATION DE RUSSIE	RUS	The State Committee of the Russian Federation on Defensive Branches of Industry Central Scientific and Design Bureau 20 Goncharnaya Street Moscow, 109240 Federation de Russie
FRANCE	F	INERIS/LSE Parc technologique ALATA, B.P.2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France
JAPON	J	Technology and Safety Division, Transport Policy Bureau, Ministry of Transport, 2-1-3 Kasumigaseki Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japon
PAYS-BAS	NL	TNO, Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, Pays-Bas
ROYAUME-UNI	GB	HSE, Health and Safety Laboratory, Harpur Hill, Buxton, Derbyshire SK17 9JN, Royaume-Uni

**CORRESPONDANTS NATIONAUX POUVANT FOURNIR  
DES PRÉCISIONS SUR LES ÉPREUVES**

Pays	Code	Adresse
SUÈDE	S	Testing laboratory Bofors AB Weapons Systems Avd. VMEC S-691 80 Karlskoga Suède
SUISSE	CH	Eidg. Gefahrgutinstpektorat Postfach 212 CH-8600 DUBENDORF 1 Suisse

## APPENDICE 5

### EXEMPLE DE MÉTHODE D'ESSAI POUR LE DIMENSIONNEMENT DES DISPOSITIFS DE DÉCOMPRESSION

#### 1. Introduction

L'objet de cette méthode d'essai pour le dimensionnement des dispositifs de décompression, présentée à titre d'exemple, est de déterminer la capacité que doivent avoir les dispositifs de décompression d'urgence dont doit être équipée une citerne mobile affectée au transport d'un peroxyde organique ou d'une matière autoréactive donné(e). La méthode est fondée sur des données expérimentales qui indiquent que, pour les préparations de peroxydes organiques ou de matières autoréactives, le rapport de la section minimale des dispositifs de décompression d'urgence à la capacité de la citerne est constant et peut être déterminé en utilisant une citerne à échelle réduite de 10 litres de capacité. Lors des essais, la citerne à échelle réduite est chauffée à une température représentative d'une immersion totale d'une citerne dans les flammes ou, dans le cas des citernes mobiles à isolation thermique, du transfert thermique à travers l'isolation qui en résulterait avec l'hypothèse d'une perte d'isolation sur 1 % de la surface (voir les paragraphes 4.2.1.13.8 et 4.2.1.13.9 du Règlement type). D'autres méthodes peuvent être utilisées à condition qu'elles reposent sur le principe d'un dimensionnement approprié des dispositifs de décompression d'urgence d'une citerne mobile permettant le dégagement de tous les produits résultant d'une décomposition auto-accelérée ou d'une immersion totale de la citerne dans les flammes pour une durée d'au moins une heure.

**Attention:** *La présente méthode ne tient pas compte de la possibilité d'amorçage d'une déflagration. Si cette possibilité existe, en particulier si l'amorçage dans la phase vapeur peut se propager à la phase liquide, l'on doit exécuter des essais qui tiennent compte de cette éventualité.*

#### 2. Appareillage et matériels

La citerne à échelle réduite est constituée par un réservoir-type en acier inoxydable d'un volume brut de 10 litres. La partie supérieure de la citerne comporte soit un orifice d'1 mm de diamètre simulant la soupape de décompression de la citerne mobile, soit une soupape de décompression réelle dont le diamètre est déterminé par réduction proportionnelle sur la base du rapport de la section de l'évent au volume de la citerne. Un second orifice représente l'orifice de dégagement d'urgence; il est fermé par un disque de rupture. On peut donner à cet orifice un diamètre variable en utilisant des disques à lumière de différents diamètres. La pression d'éclatement des disques à installer sur le réservoir de 10 litres doit être égale à la pression maximale d'éclatement des disques de rupture devant être installés sur la citerne mobile. Cette pression doit être inférieure à la pression d'épreuve de la citerne mobile en question. Normalement, la pression d'éclatement est fixée à une valeur telle que le disque puisse supporter les pressions rencontrées dans les conditions normales de transport : pression hydrostatique du liquide en cas de retournement de la citerne mobile, débordement du contenu, etc. La pression minimale d'épreuve de la citerne mobile doit être de 4,0 bar (pression manométrique) (voir le paragraphe 4.2.1.13.4 du Règlement type). Une pression de tarage du disque de rupture située entre 3,0 et 3,5 bar (pression manométrique) est donc appropriée. Pour des raisons de sécurité, le réservoir d'essai doit également être muni d'un disque de rupture supplémentaire (pression d'éclatement d'environ 80 % de la pression de calcul d'un réservoir d'essai de 10 l) avec une grande ouverture permettant un dégagement d'urgence supplémentaire pour le réservoir d'essai au cas où le diamètre de l'orifice choisi serait trop petit.

La surface extérieure du réservoir d'essai est munie, au dessous du niveau du liquide, d'un enroulement chauffant électrique relié à une alimentation constante (les systèmes de régulation intégrale proportionnelle ou différentielle ne doivent pas être utilisés étant donné que le contenu de la citerne doit être chauffé constamment indépendamment du flux thermique généré par le peroxyde organique). La résistance de l'enroulement chauffant doit être choisie en fonction la puissance de l'alimentation disponible de manière à assurer que la vitesse d'échauffement déterminée par le calcul (voir section 3) puisse être atteinte.

Tout le réservoir est calorifugé avec de la laine de roche.

La température à l'intérieur de la citerne est mesurée au moyen de trois thermocouples dont deux situés dans la phase liquide (en haut et en bas de la phase liquide) et un dans la phase gazeuse. Les deux thermocouples dans la phase liquide servent à vérifier l'homogénéité de l'échauffement. La pression est enregistrée au moyen d'un ou de plusieurs capteurs de pression permettant d'enregistrer aussi bien les variations lentes que les variations rapides de la pression. Le réservoir d'essai est représenté schématiquement à la figure A5.1. Des informations supplémentaires peuvent être obtenues si la citerne est montée sur un plateau conçu pour recueillir toute matière liquide ou solide éjectée.

Les essais doivent être exécutés sur un site d'essai avec une zone de sécurité appropriée. Ils peuvent aussi être exécutés dans un abri bétonné qui doit être muni d'ouvertures permettant l'aération et le dégagement des gaz afin d'éviter une montée en pression à l'intérieur de l'abri. L'équipement électrique dans cet abri doit être antidéflagrant afin de minimiser tout risque d'inflammation. **Cependant, les essais doivent être effectués en partant de l'hypothèse que les produits de la décomposition s'enflammeront.**

### 3. Calcul de la vitesse d'échauffement à utiliser pour l'essai

Si la citerne mobile n'est pas thermiquement isolée, la densité de flux thermique du réservoir doit être celle définie au paragraphe 4.2.1.13.8 du Règlement type. Si la citerne est thermiquement isolée, le Règlement type stipule que la densité de flux thermique du réservoir doit être équivalente au transfert de flux thermique à travers l'isolant plus la densité du flux thermique du réservoir en tenant compte d'une perte complète de l'isolation sur 1 % de la surface du réservoir.

Les renseignements ci-dessous concernant la citerne mobile et le peroxyde organique ou la matière autoréactive sont nécessaires au calcul de la vitesse d'échauffement :

$F_r$	=	Partie de la citerne directement chauffée (1 si elle n'est pas isolée et 0,01 si elle est isolée)	[-]
$M_t$	=	Masse totale de peroxyde organique ou de matière autoréactive et de diluant	[kg]
$K$	=	Conductivité thermique de la couche d'isolant	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$L$	=	Épaisseur de la couche d'isolant	[m]
$U$	=	$K/L$ = Coefficient de transfert thermique	[W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$A$	=	Surface mouillée de la citerne mobile	[m <sup>2</sup> ]
$C_p$	=	Chaleur spécifique de la préparation de peroxyde organique ou de matière autoréactive	[J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$T_{po}$	=	Température de la préparation de peroxyde ou de matière autoréactive au moment de la décompression	[K]

L'apport de chaleur  $q_i$ , (W), par l'intermédiaire de la surface indirectement exposée (partie isolée), est obtenu au moyen des équations (1) et (2) :

$$q_i = 70961 \times F \times (1 - F_1) \times A^{0,82} \quad (1)$$

où  $F$  = facteur d'isolation;

$F$  = 1 pour les récipients non isolés; ou

$$F = 2 \frac{U(923 - T_{po})}{47032} \quad \text{pour les récipients isolés.} \quad (2)$$

Dans le calcul de  $F$ , on introduit un coefficient multiplicateur de 2 pour tenir compte d'une perte d'efficacité de l'isolation de 50 % en cas d'accident.

L'apport de chaleur  $q_d$  (W), par l'intermédiaire de la surface exposée directement (partie non isolée), se calcule au moyen de l'équation (3) :

$$q_d = 70961 \times F \times F_r \times A^{0,82} \quad (3)$$

où  $F$  = facteur d'isolation = 1 (récipient non isolé)

La vitesse d'échauffement globale  $dT/dt$  (en K/min) résultant de l'immersion de la citerne dans les flammes s'obtient au moyen de l'équation (4) :

$$dT/dt = \frac{(q_i + q_d)}{M_t C_p} 60 \quad (4)$$

*Exemple :*

Pour une citerne mobile isolée de 20 m<sup>3</sup> :

$F_r$	=	Partie de la citerne directement chauffée	=	0,01	
$M_t$	=	Masse totale de peroxyde organique et de diluant	=	16268	kg
$K$	=	Conductivité thermique de la couche d'isolant	=	0,031	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$L$	=	Épaisseur de la couche d'isolant	=	0,075	m
$U$	=	K/L = coefficient de transfert thermique	=	0,4	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
$A$	=	Surface mouillée de la citerne mobile	=	40	m <sup>2</sup>
$C_p$	=	Chaleur spécifique de la préparation de peroxyde organique	=	2000	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$T_{po}$	=	Température du peroxyde au moment de la décompression	=	100	°C

et

$$q_i = 70961 \times 2 \frac{0,4 \cdot (923 - 373)}{47032} \times (1 - 0,01) \times 40^{0,82} = 13533 \text{ W}$$

$$q_d = 70961 \times 1 \times 0,01 \times 40^{0,82} = 14611 \text{ W}$$

$$dT/dt = \frac{(13533 + 14611)}{16268 \times 2000} \times 60 = 0,052 \text{ K.min}^{-1}$$

#### 4. Mode opératoire

On remplit le réservoir d'essai de la quantité de peroxyde organique ou de matière autoréactive nécessaire pour obtenir le même degré de remplissage (en pourcentage du volume du réservoir) que celui prévu pour la citerne mobile (taux de remplissage maximal : 90 % en volume). Puis, on met en place le disque à lumière<sup>1</sup> et le disque de rupture requis. Il est d'usage d'installer quatre disques de rupture de 250 mm de diamètre sur une citerne mobile de 20 tonnes, ce qui se traduit, pour le réservoir d'essai, par un orifice d'un diamètre de 11 mm.

Le réservoir est chauffé à la vitesse voulue au moyen de l'enroulement chauffant. On peut d'abord utiliser une vitesse d'échauffement supérieure à celle déterminée par calcul, jusqu'à ce que l'on atteigne une température de 5 °C supérieure à la température de décomposition auto-accélérée (pour un colis de 50 kg) du peroxyde organique ou de la matière autoréactive. Une fois cette température atteinte, on doit utiliser la vitesse d'échauffement déterminée par calcul. La température et la pression dans le réservoir sont enregistrées pendant tout l'essai. Après éclatement du disque de rupture, on doit poursuivre le chauffage pendant

<sup>1</sup> Il est recommandé d'effectuer des essais à petite échelle (100-200 ml) ou des essais en utilisant un réservoir très résistant (pressions de plus de 100 bar) avant d'exécuter l'essai sur le réservoir de 10 litres afin d'obtenir des informations sur l'effet de pression maximum exercé par la matière à l'essai et sur le diamètre de l'orifice qu'il faut prévoir pour le premier essai à l'échelle du réservoir de 10 litres.

environ 30 minutes supplémentaires afin d'être sûr que tous les effets dangereux ont été mesurés. **Après l'essai, on ne doit pas se rapprocher du réservoir avant refroidissement du contenu.**

On fait varier le diamètre d'orifice (si nécessaire) jusqu'à ce que l'on ait déterminé une ouverture convenable pour laquelle la pression maximale enregistrée n'est pas supérieure à la pression d'épreuve de la citerne mobile. La dimension retenue doit être en rapport avec les options disponibles en pratique sur la citerne mobile, c'est-à-dire des dimensions d'évent plus grandes ou davantage d'évents. L'essai doit être exécuté deux fois avec la surface totale minimale d'évent ayant une capacité suffisante.

## 5. Critères d'essai et méthode d'évaluation des résultats

La surface minimale ou appropriée (s'il est acceptable d'utiliser une dimension des orifices de dégagement supérieure à la dimension minimale) des orifices de dégagement d'une citerne mobile,  $A_{\text{citerne mobile}}$  ( $\text{m}^2$ ), peut être calculée à partir de la surface minimale de l'orifice de dégagement du réservoir d'essai,  $A_{\text{réservoir d'essai}}$  ( $\text{m}^2$ ), déterminée par l'essai au cours duquel la pression maximale n'est pas dépassée à la pression d'épreuve des citernes mobiles (voir paragraphe 4.2.1.13.8 du Règlement type) multipliée par le rapport du volume de la citerne mobile,  $V_{\text{citerne mobile}}$  ( $\text{m}^3$ ) au volume du réservoir d'essai,  $V_{\text{réservoir d'essai}}$  ( $\text{m}^3$ ). La surface totale minimale de l'orifice de dégagement de la citerne mobile est donc donnée par l'équation :

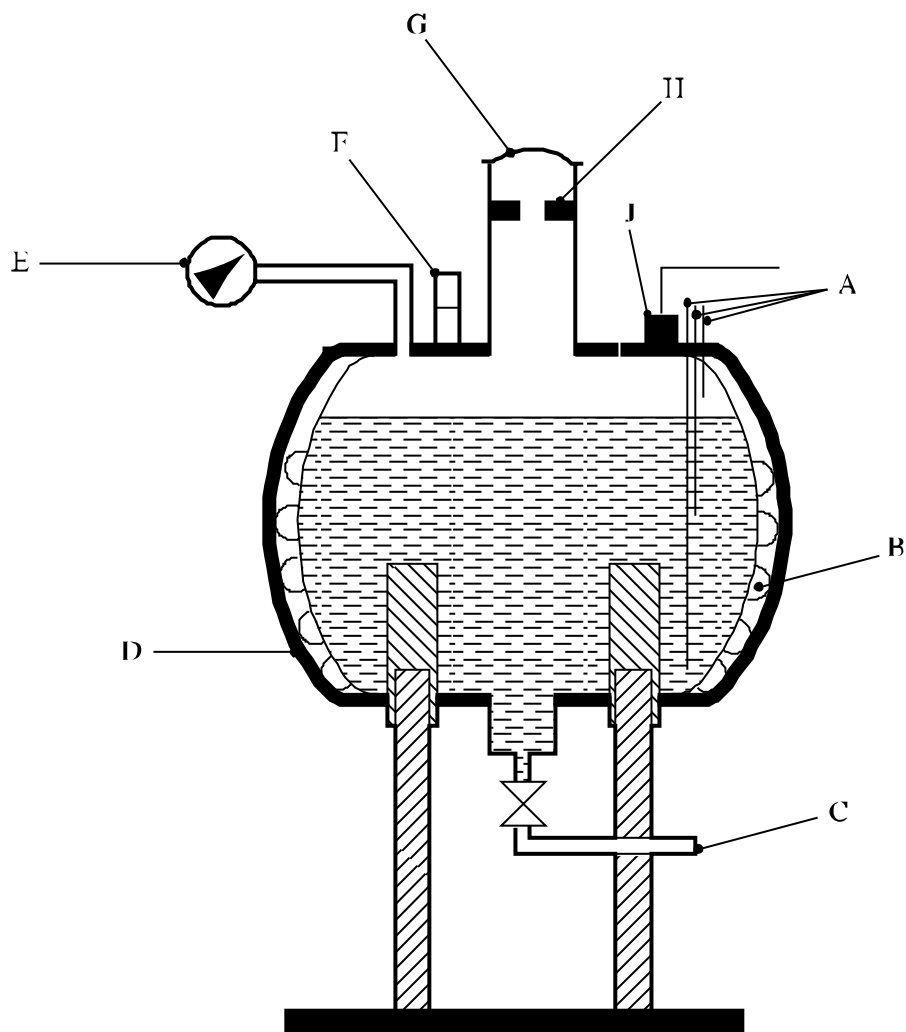
$$A_{\text{citerne mobile}} = V_{\text{citerne mobile}} \times \frac{A_{\text{réservoir d'essai}}}{V_{\text{réservoir d'essai}}}$$

*Exemple :*

Pour un peroxyde organique type dans une citerne mobile calorifugée de  $20 \text{ m}^3$  :

$A_{\text{réservoir d'essai}}$	=	Surface minimale appropriée trouvée par l'essai	=	$9,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$
$V_{\text{citerne mobile}}$	=	Volume de la citerne mobile	=	$20 \text{ m}^3$
$V_{\text{réservoir d'essai}}$	=	Volume du réservoir d'essai	=	$0,01 \text{ m}^3$
$A_{\text{citerne mobile}}$	=	$20 \times (9,5 \times 10^{-5} / 0,01)$	=	$0,19 \text{ m}^2$





- 
- (A) Thermocouples (deux dans la phase liquide et un dans la phase vapeur)
  - (B) Enroulement chauffant
  - (C) Conduite de vidange
  - (D) Isolation thermique
  - (E) Manomètre
  - (F) Soupape de décompression
  - (G) Disque de rupture
  - (H) Disque à lumière
  - (J) Capteur de pression
- 

**Figure A5.1 : RÉSERVOIR-TYPE DE 10 LITRES UTILISÉ POUR LES ESSAIS  
DES DISPOSITIFS DE DÉCOMPRESSION**



## APPENDICE 6

### PROCÉDURES DE PRÉSÉLECTION

#### 1. Objet

1.1 Dans l'industrie, des procédures de présélection sont appliquées pour déterminer les risques potentiels des matières premières, des mélanges réactifs, des produits intermédiaires, des produits finals et des sous-produits. Leur utilisation est essentielle du point de vue de la sécurité des activités de recherche et d'essais, mais aussi pour la mise au point de produits et procédés nouveaux présentant le moins de risques possible. La procédure consiste généralement en une combinaison d'évaluations théoriques et d'épreuves à petite échelle, et bien souvent elle permet d'évaluer correctement les risques sans avoir à recourir à des épreuves de classement à pleine échelle. Elle offre donc notamment comme avantages de consommer moins de matières, de causer moins de pollution et d'éviter les épreuves inutiles.

1.2 Le présent appendice donne des exemples de procédures de présélection. Il doit être utilisé parallèlement aux procédures de présélection figurant dans l'introduction de certaines des séries d'épreuves pertinentes. Les résultats que donnent ces procédures permettent de prédire avec une bonne certitude qu'il est inutile d'effectuer une épreuve de classement car elle donnera certainement un résultat négatif. Elles doivent seulement servir de guide et elles ne doivent pas obligatoirement être utilisées. On peut appliquer d'autres procédures à condition qu'elles offrent une corrélation satisfaisante avec les épreuves de classement pour une gamme représentative de matières et une marge de sécurité suffisante.

#### 2. Domaine d'application

2.1 Avant d'être présentée au transport, toute nouvelle matière devrait faire l'objet d'une évaluation concernant les risques qu'elle présente. Dans un premier temps on peut appliquer les procédures de présélection décrites dans le présent appendice. Si celles-ci montrent qu'il existe un risque, on doit alors exécuter la procédure complète de classement.

2.2 Les procédures de présélection sont seulement applicables directement aux matières et aux mélanges qui sont stables et homogènes. Si un mélange est susceptible de se dissocier pendant le transport, chacun de ses éléments réactifs doit être soumis à la procédure de présélection, outre le mélange lui-même.

2.3 Comme il est dit dans le paragraphe 1.1.2 (section 1 - Introduction générale), l'autorité chargée des épreuves est censée avoir la compétence voulue, et donc pouvoir assumer la responsabilité du classement.

#### 3. Procédure de présélection pour les matières susceptibles d'avoir des propriétés explosives

3.1 La procédure de présélection peut être utilisée pour les nouvelles matières qui sont soupçonnées d'avoir des propriétés explosives. Pour les propriétés explosives des matières autoréactives de la division 4.1 ou des peroxydes organiques de la division 5.2, on devra se reporter à la deuxième partie du présent Manuel et à la section 5.1 du présent appendice. La procédure de présélection ne devrait pas être utilisée pour les matières fabriquées dans l'intention d'obtenir un effet pratique explosif ou pyrotechnique.

3.2 Les propriétés explosives sont liées à la présence, dans une molécule, de certains groupes chimiques capables de réagir pour produire de très rapides augmentations de température ou de pression. La procédure de présélection a pour but de détecter la présence de ces groupes réactifs et leur capacité à libérer rapidement de l'énergie. Si la procédure de présélection indique que la matière est une matière potentiellement explosive, il convient d'appliquer la procédure d'acceptation dans la classe 1 (voir 10.3).

*NOTA : Si l'énergie de décomposition exothermique des matières organiques est inférieure à 800 J/g, il n'est nécessaire d'exécuter ni l'épreuve d'amorçage de la détonation de la série 1, type a), ni l'épreuve de sensibilité à l'onde de choc de la série 2, type a).*

3.3 Il n'est pas nécessaire d'exécuter la procédure d'acceptation pour les matières et objets explosifs de la classe 1 si :

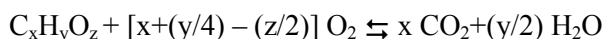
- a) La molécule ne contient aucun groupe chimique possédant des propriétés explosives (des exemples de tels groupes sont donnés dans le tableau A6.1) :

**Tableau A6.1 EXEMPLES DE GROUPES CHIMIQUES DONT LA PRÉSENCE INDIQUE DES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES**

Structure	Exemples
C-C insaturés	Acétylènes, acétylides, diènes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs de Grignard et composés organiques du lithium
Atomes d'azote contigus	Azides, composés azo-aliphatiques, sels de diazonium, hydrazines et sulfonylhydrazides
Atomes d'oxygène contigus	Peroxydes et ozonides
N-O	Hydroxylamines, nitrates, composés nitrés, composés nitreux, N-oxydes et oxazoles-1,2
N-halogène	Chloramines et fluoramines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodylés

- b) La matière contient des groupes chimiques ayant des propriétés explosives et contenant de l'oxygène, mais le bilan oxygène calculé est inférieur à -200.

Le bilan oxygène s'obtient au moyen de la réaction ci-dessous :



au moyen de la formule :

$$\text{bilan oxygène} = -1600 \times \frac{\left(2x + \frac{y}{2} - z\right)}{\text{poids moléculaire}}$$

- c) La matière organique ou un mélange homogène de matières organiques contient des groupes chimiques possédant des propriétés explosives mais l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g et la température initiale de décomposition exothermique est inférieure à 500 °C. (La limite de température sert à empêcher que l'épreuve soit appliquée à un grand nombre de matières organiques qui ne sont pas explosives mais qui se décomposent lentement au-dessus de 500 °C en dégageant plus de 500 J/g.) L'énergie de décomposition exothermique peut être évaluée par une analyse calorimétrique (voir le paragraphe 20.3.3.3); ou
- d) Pour les mélanges de matières comburantes inorganiques de la division 5.1 contenant des matières organiques, la concentration de matière comburante inorganique est :
- Inférieure à 15 %, en masse, si elle est affectée au groupe d'emballage I (matières très dangereuses) ou II (matières moyennement dangereuses);
  - Inférieure à 30 %, en masse, si elle est affectée au groupe d'emballage III (matières faiblement dangereuses).

3.4 Lorsque la matière est un mélange contenant une matière explosive connue, il y a lieu d'appliquer la procédure d'acceptation dans la classe 1.

#### 4. Procédure de présélection pour les matières susceptibles d'être des liquides inflammables (classe 3)

4.1 L'épreuve ne porte que sur des mélanges potentiellement inflammables contenant des liquides inflammables connus en concentrations définies, bien que pouvant contenir des éléments non volatils comme des polymères ou des additifs. Il n'est pas nécessaire de déterminer le point d'éclair de ces mélanges par des essais, si le point d'éclair obtenu par calcul au moyen de la méthode définie au paragraphe 4.2 est supérieur d'au moins 5 °C aux critères de classement applicables, et à condition :

- Que la composition du mélange soit connue avec précision (si la matière a une gamme précise de compositions, c'est la composition ayant le point d'éclair calculé le plus bas qui doit être retenue);
- Que le point d'éclair (en creuset fermé comme indiqué au paragraphe 2.3.3 du Règlement type) de chaque composant soit connu (il convient d'établir un facteur de corrélation approprié lorsque ces données sont extrapolées pour d'autres températures que celles qui correspondent aux conditions d'épreuve);
- Que le coefficient d'activité soit connu pour chaque élément présent dans le mélange, y compris le degré de dépendance vis-à-vis de la température;
- Que la phase liquide soit homogène.

4.2 Gmehling et Rasmussen ont défini une méthode appropriée (Ind. Eng. Chem. Fundament, **21**, 186, (1982)). Dans le cas d'un mélange contenant des éléments non volatils, par exemple des polymères ou des additifs, le point d'éclair est à déterminer en fonction du point d'éclair des éléments volatils. On considère qu'un élément non volatil n'abaisse que faiblement la pression partielle des solvants et que le point d'éclair calculé est à peine inférieur à la valeur mesurée.

#### 5. Procédure de présélection pour les matières susceptibles d'être des matières solides inflammables (classe 4)

##### 5.1 *Matières susceptibles d'être des matières autoréactives (division 4.1)*

Il n'est pas nécessaire d'exécuter les procédures de classement (voir la section 20.4) des matières autoréactives si :

- La molécule ne contient aucun groupe chimique possédant des propriétés explosives ou autoréactives (des exemples de tels groupes sont donnés dans les tableaux A6.1 et A6.2);

**Tableau A6.2 EXEMPLES DE GROUPES CHIMIQUES DONT LA PRÉSENCE INDIQUE DES PROPRIÉTÉS RÉACTIVES DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES**

Structure	Exemples
Groupes mutuellement réactifs	Aminonitriles, haloanilines, sels organiques d'acides oxydants
S=O	Sulfonylhalogénures, sulfonylcyanures, sulfonylhydrazides
P-O	Phosphites
Cycles tendus	Époxydes et aziridines
Insaturés	Oléfines et cyanates

ou

- b) Pour une matière organique ou un mélange homogène de matières organiques, la température de décomposition exothermique (TDAA) estimée est supérieure à 75 °C ou l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 300 J/g. La température initiale et l'énergie de décomposition peuvent être déterminées au moyen d'une analyse calorimétrique (voir le paragraphe 20.3.3.3).

## 5.2 *Matières susceptibles d'inflammation spontanée (division 4.2)*

5.2.1 Il n'est pas nécessaire d'exécuter la procédure de classement des *matières solides et des liquides pyrophoriques* lorsque l'expérience de la production ou de la manutention indique que la matière ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air à des températures normales (c'est-à-dire que la matière est considérée comme stable à la température ambiante pendant de longues durées (plusieurs jours)).

5.2.2 Il n'est pas nécessaire d'exécuter la procédure de classement des *matières auto-échauffantes* si les résultats d'une épreuve de présélection offrent une corrélation satisfaisante avec les résultats d'une épreuve de classement et qu'une marge de sécurité suffisante est appliquée. Comme exemples d'épreuves de présélection on peut citer :

- a) L'épreuve à l'étuve de Grewer (VDI guideline 2263, part 1, 1990, *Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts*), avec une température initiale de 80 K au-dessus de la température de référence pour un volume de 1 l (33.3.1.6);
- b) L'épreuve de présélection dite Bulk Powder Test (poudre en vrac) (Gibson, N., Harper, D.J., Rogers, R., *Evaluation of the fire and explosion risks in drying powders*, Plant Operations Progress, 4 (3), 181-189, 1985), avec une température initiale de 60 K au-dessus de la température critique pour un volume de 1 l (33.3.1.6).

## 5.3 *Matières susceptibles de réagir au contact de l'eau en libérant des gaz inflammables (division 4.3)*

Il n'est pas nécessaire d'exécuter la procédure de classement des matières susceptibles de réagir au contact de l'eau en libérant des gaz inflammables si :

- a) La structure chimique de la matière ne contient ni métaux, ni métalloïdes;
- b) L'expérience de la production ou de la manutention indique que la matière ne réagit pas au contact de l'eau : c'est le cas par exemple si elle est fabriquée dans l'eau ou lavée à l'eau;
- c) La matière est connue pour être soluble dans l'eau et former un mélange stable.

## 6. **Procédure de présélection pour les matières susceptibles d'être des matières comburantes ou d'être des peroxydes organiques de la classe 5**

### 6.1 *Matières susceptibles d'être des matières comburantes (division 5.1)*

6.1.1 Pour les *composés organiques*, il n'est pas nécessaire d'exécuter la procédure de classement des matières comburantes de la division 5.1 :

- a) Si le composé ne contient ni oxygène, ni fluor, ni chlore; ou
- b) Si le composé contient de l'oxygène, du fluor ou du chlore et si ces éléments ne sont liés chimiquement qu'au carbone ou à l'hydrogène.

6.1.2 Pour les *matières inorganiques*, il n'est pas nécessaire d'exécuter la procédure d'épreuve de la section 34 si la matière ne contient ni atomes d'oxygène, ni atomes d'halogène.

6.2 *Matières susceptibles d'être des peroxydes (division 5.2)*

6.2.1 Les peroxydes organiques sont classés par définition en fonction de leur structure chimique et de leur teneur en oxygène et en peroxyde d'hydrogène (voir le paragraphe 20.2.2).